

**ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A**

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

**KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE**

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

HERAUSGEGEBEN VON

M. v. LAUE · G. MENZER · H. STEINMETZ

BAND 105

**AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG**

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

**JOHNSON REPRINT
CORPORATION**

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

**JOHNSON REPRINT
COMPANY LIMITED**

Berkeley Square House, London, W. 1

Inhaltsverzeichnis des 105. Bandes

Heft 1

Ausgegeben im Februar 1943

	Seite
<i>M. Straumanis</i> und <i>E. Ence</i> (Riga), Die Konstruktion des räumlichen reziproken Gitters trikliner und rhomboedrischer Kristalle. Die Verwendung der Gitter. (Mit 4 Textfiguren)	1
<i>Albert Kochendörfer</i> (Stuttgart), Über die Streuung der Interferenzpunkte und die kantige Begrenzung der letzten Linien auf Röntgenaufnahmen grobkristalliner Werkstoffe. (Mit 2 Textfiguren)	10
<i>Ulrich Sinogowitz</i> (Darmstadt), Herleitung aller homogenen nicht kubischen Kugelpackungen. (Mit 16 Textfiguren)	23
<i>J. Willems</i> (Krefeld), Über orientierte Verwachsungen von Phenolen mit den Carbonaten der Kalkspatreihe und Natriumnitrat. Ein Beitrag zur Kenntnis der Bedingungen für die regelmäßige Verwachsung von Kristallen organischer Verbindungen. (Mit 2 Textfiguren)	53
Strukturbericht: 31. Titelsammlung (1. Juli bis 31. Oktober 1942)	69

Heft 2

Ausgegeben im August 1943

<i>M. v. Laue</i> , Zu <i>P. v. Groths</i> 100. Geburtstag	81
<i>Albert Maucher</i> (Göttingen), Über geregelte Plagioklaseinschlüsse in Orthoklas (Sanidin). (Mit 6 Textfiguren)	82
<i>I. N. Stranski</i> (z. Z. Breslau), Über die Thomson-Gibbs'sche Gleichung und über die sogenannte Theorie der Verwachsungskonglomerate. (Mit 15 Textfiguren)	91
<i>M. v. Laue</i> (Berlin-Dahlem), Der Wulff'sche Satz für die Gleichgewichtsform von Kristallen. (Mit 1 Textfigur)	124
<i>E. Hellner</i> und <i>F. Laves</i> (Göttingen), Die Kristallstrukturen von SrMg_2 , BaMg_2 und CaLi_2	134
<i>J. Willems</i> (Krefeld), Über die orientierte Verwachsung von Hydrochinon mit Glimmer. (Mit 2 Textfiguren)	144
— Über die orientierte Aufwachsung von Urotropin auf Gips. (Mit 3 Textfiguren)	149

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	Seite
<i>J. Willems</i> (Krefeld), Über die orientierte Aufwachsung von Hydrochinon auf Schwerspat und Cölestin	155
<i>L. Castelliz</i> und <i>F. Halla</i> (Wien), Das Raumgitter von Codein und β -Methyl-Morphimetin	156
Bücherbesprechungen	158

Heft 3

Ausgegeben im September 1943

<i>A. Neuhaus</i> (Darmstadt), Partiell-isomorphe Systeme. (Mit 18 Textfiguren)	161
Bücherbesprechungen	220
Strukturbericht: 32. Titelsammlung (1. Nov. 1942 bis 31. Mai 1943)	221

Heft 4

Ausgegeben im Februar 1944

<i>C. H. Mac Gillavry</i> und <i>H. J. Vos</i> (Amsterdam), Anomale Untergrundschwärzung in Weißenberg-Diagrammen. (Mit 6 Textfiguren)	257
<i>E. Fischer</i> (Zwickau), Über die Kristallform, chemische Zusammensetzung und systematische Stellung des Barthit. (Mit 4 Textfiguren)	268
<i>H. O'Daniel</i> und <i>L. Tscheischwili</i> (Berlin-Dahlem), Strukturuntersuchungen an Tephroit Mn_2SiO_4 , Glaukochroit $(Mn, Ca)_2SiO_4$ und Willemit Zn_2SiO_4 von Franklin Furnace. (Mit 1 Textfigur)	273
<i>Hans König</i> (Göttingen), Eine kubische Eismodifikation. (Mit 2 Textfiguren)	279
<i>I. N. Stranski</i> (Breslau), Zur Definition der spezifischen freien Kanten- und Eckenenergien der Kristalle. (Mit 2 Textfiguren)	287
<i>Helmut G. F. Winkler</i> (Göttingen), Zur Kristallstruktur des Montmorillonits	291
<i>Alexander Dinghas</i> (Berlin), Über einen geometrischen Satz von Wulff für die Gleichgewichtsform von Kristallen. (Mit 1 Textfigur)	304
<i>Georg Kalb</i> und <i>Hans Klotsch</i> (Köln), Die Symmetrie des Harmotom und Phillipsit unter Berücksichtigung der Vizinalerscheinungen. (Mit 5 Textfiguren)	315
<i>Gustav E. R. Schulze</i> (Dresden), Auswertung von Röntgengoniometer-Aufnahmen höherer Schichtlinien auf ebenem Film bei schiefer Inzidenz. (Mit 4 Textfiguren)	324
<i>H. Tertsch</i> (Wien), Die Ermittlung der kristallographischen Orientierung der Plagioklasoptik ohne Verwendung von Spalttrissen oder Flächenspuren. (Mit 1 Textfigur)	330
Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
<i>W. Kleber</i> (Bonn), Die Symmetriebedingungen für axiale Strahlungsquellen in Kristallgittern	335

Heft 5/6

Ausgegeben im September 1944

<i>Ernst Kqrdes</i> (Posen), Ionendeformation in binären Verbindungen der Alkalien und Erdalkalien. (Mit 5 Textfiguren)	337
<i>D. Ionescu Bujor</i> (Bukarest), Die Struktur des Ammoniumchromates $(NH_4)_2CrO_4$. II. (Mit 12 Textfiguren)	364
<i>Sohan Singh</i> (München), Kristallographische Untersuchungen einiger Verbindungen der Seltenen Erden. (Mit 4 Textfiguren)	384
<i>Albert Kochendörfer</i> (Stuttgart), Die Bestimmung von Teilchengröße und Gitterverzerrungen in kristallinen Stoffen aus der Breite der Röntgenlinien. I. Die allgemeine Reduktionsfunktion. (Mit 12 Textfiguren)	393
<i>Albert Kochendörfer</i> (Stuttgart), Die Bestimmung von Teilchengröße und Gitterverzerrungen in kristallinen Stoffen aus der Breite der Röntgenlinien. II. Die experimentellen Verfahren, ihre Genauigkeit und Grenzen. (Mit 7 Textfiguren)	438
<i>I. N. Stranski</i> und <i>R. Suhrmann</i> (Breslau), Gleichgewichtsformen der Kristalle mit kubisch raumzentriertem Gitter. (Mit 2 Textfiguren)	481
Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
<i>G. Menzer</i> (Berlin-Dahlem), Eine geometrische Ableitung der Beziehungen zwischen primärem und reziprokem Gitter. (Mit 1 Textfigur)	488
Strukturbericht: 33. Titelsammlung (1. Juli bis 31. Dezember 1943.)	490
Autorenregister zu Band 105	513
Sachregister zu Band 105	513

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

Die Konstruktion des räumlichen reziproken Gitters trikliner und rhomboedrischer Kristalle.

Die Verwendung der Gitter.

Von M. Straumanis und E. Ence, Riga.

Einleitung.

Beim Bestimmen der Gitterkonstanten trikliner Kristalle ist es notwendig, die Achsen der primitiven Gitterzelle festzulegen, da im genannten System keine Auslöschungen auftreten. Kommt es aber vor, daß die Achsenwahl eine andere war und systematische Auslöschungen erscheinen, so sind neue Achsen und Konstanten so zu wählen, daß die Auslöschungen verschwinden, bzw. man zu einer primitiven Gitterzelle übergeht. Hierzu bedarf man nach früheren Arbeitsmethoden mehrerer zusätzlicher Aufnahmen¹⁾.

Das Problem des Aufsuchens der kleinsten Gitterzelle läßt sich nun am besten mit dem kleinsten Arbeitsaufwand lösen, wenn man den Weg über das räumliche reziproke Gitter einschlägt. Da das reziproke eines primitiven Gitters ebenfalls primitiv ist, so braucht man nur im räumlichen reziproken Gitter dieses aufzusuchen. Hierzu ist aber die Kenntnis der 6 Konstanten (beim rhomboedrischen 2) des betreffenden triklinen Kristalls notwendig. Durch Drehkristallaufnahmen um 3 ausgewählte Achsen erhält man die 3 Gitterkonstanten, durch goniometrische (optische) Vermessung die 3 Winkelwerte. Nach Berechnung der 6 reziproken Konstanten können dann aus den in üblicher Weise vermessenen Schichtlinien die reziproken Schichtebenen und folglich auch das räumliche Gitter ohne weiteres konstruiert werden. Zugleich sind damit alle vermessenen Interferenzen der Filme auch indiziert.

Wie man aus Drehkristallaufnahmen das reziproke räumliche Gitter aufbauen kann, soll hier gezeigt werden.

Die reziproken Konstanten im triklinen System.

Die Ableitung der sechs notwendigen reziproken Konstanten fürs triklone System geschieht am einfachsten anschließend an unsere Aus-

1) A. Gerstäcker, H. Möller, A. Reis, Z. Kristallogr. 66 (1928) 421. S. auch E. Brandenberger, Angewandte Kristallstrukturlehre. Berlin 1938, S. 142.

fürungen über das monokline System¹⁾. Setzt man die dort angeführten Ausdrücke (4) in die Formel (2) ein, so erhält man für die Länge des Fahrstrahles $x_{[hkl]}$ (vom Ausgangspunkt des Röntgenstrahls bis zur Interferenz auf der kugelförmigen Wand gerechnet) fürs triklone System den Ausdruck

$$x_{[hkl]} = \sqrt{(ha_z^*)^2 + (kb_z^*)^2 + (lc_z^*)^2 + 2klb_z^* \cdot c_z^* \cdot \cos \alpha^* + 2lh c_z^* \cdot a_z^* \cdot \cos \beta^* + 2hk \cdot a_z^* \cdot b_z^* \cdot \cos \gamma^*}, \quad (1)$$

wo a_z^* , b_z^* , c_z^* , α^* , β^* und γ^* die reziproken Konstanten darstellen.

Die Länge des Fahrstrahles $x_{[hkl]}$ läßt sich nun auch durch die direkten Konstanten a, b, c, α, β und γ mit Hilfe der Braggschen Formel ausdrücken. Die Ableitung des Ausdrucks erfolgt ebenso, wie im Falle des monoklinen Systems mit Hilfe der Größe $\frac{1}{d}$; letztere ist im Lehrbuch von R. Glocker²⁾ zu finden, und es erübrigt sich, sie hier noch anzuführen. Durch entsprechende Umformung dieser Formel und Vergleich der einzelnen Glieder mit denen der Formel (1) kommt man unmittelbar zu folgenden Definitionen der reziproken Konstanten ($n = 1$, da röntgenographische Indizes eingeführt worden sind)

$$a_z^* = \frac{\lambda \cdot r \cdot \sin \alpha}{a \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}} \quad (2)$$

$$b_z^* = \frac{\lambda \cdot r \cdot \sin \beta}{b \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}} \quad (3)$$

$$c_z^* = \frac{\lambda \cdot r \cdot \sin \gamma}{c \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}} \quad (4)$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \cdot \sin \gamma} \quad (5)$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cdot \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \cdot \sin \alpha} \quad (6)$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \cdot \sin \beta} \quad (7)$$

Die Länge der Fahrstrahlen kann bei zeichnerischer Darstellung aus der Formel (1) nur für die Äquatorschichtebene berechnet werden. Die Fahrstrahlen zu den Punkten der höheren Schichtebenen kommen deshalb nur als Projektionen (auf die Zeichenebenen) zur Geltung^{1, 2)}:

$$x_{p[hkl]} = \sqrt{(ha_z^*)^2 + (kb_z^*)^2 + (lc_z^*)^2 + 2klb_z^* \cdot c_z^* \cdot \cos \alpha^* + 2lh c_z^* \cdot a_z^* \cdot \cos \beta^* + 2hk \cdot a_z^* \cdot b_z^* \cdot \cos \gamma^* - r^2 \cdot \sin^2 \mu_i}$$

wobei μ_i der Schichtlinienwinkel ist.

Die Anwendung der Formeln soll jetzt gezeigt werden.

1) M. Straumanis und E. Ence, Z. Kristallogr. **104** (1942) 375.

2) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin, J. Springer, 1936. S. 346.

3) M. Straumanis, Z. Kristallogr. **104** (1942) 20.

Die Konstruktion des reziproken Gitters der Malonsäure.

Als Beispiel für die Konstruktion des reziproken Gitters trikliner Kristalle sei die Malonsäure gewählt.

Die zu den Drehkristallaufnahmen erforderlichen Malonsäurekristalle wurden am besten durch Umkristallisieren aus Aceton gewonnen. Hierbei erhielten wir sehr schöne zweckentsprechende Kristalle, die aber eine Abweichung in der Kristallform aufwiesen: die Längsachse der Kristalle war hier die [010] Richtung zum Unterschied von der aus Wasser umkristallisierten Malonsäure. Es erwies sich aber, daß die Kristalle die Tendenz haben, an der Luft zu zerfließen, sowie sich durch das Lösungsmittel des Klebelacks zu deformieren. Zur Umgehung eines Markröhrchens wurden die im Exsikkator aufbewahrten ausgesuchten Kristalle möglichst rasch an die Nadel des Präparatträgers eines Goniometerkopfes geklebt. Als Klebstoff wurde I. G. Kunstharz »E 1« in Benzol verwandt, weil die Löslichkeit der Malonsäure in Benzol praktisch gering ist. Der befestigte Kristall kam zum Trocknen in einen Vakuumexsikkator und wurde zuletzt in eine ca. zehnprozentige Plexigumlösung in Benzol getaucht und sofort wieder in den Vakuumexsikkator gebracht. Zweimaliges Überziehen mit einem Lackfilm ergab noch recht brauchbare Kristallkonturen; die Haltbarkeit der Kristalle war praktisch ausreichend. Drehkristall-

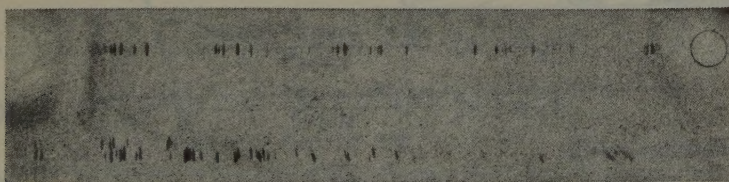


Fig. 1. Drehdiagramm der Malonsäure um die 010-Achse; während der Äquator normal ausgebildet ist, erscheint die 1. Schichtlinie wellenartig.

aufnahmen solcherart präparierter Kristalle zeigten keine merkliche Grundschwärzung. Hierbei sei auf eine Eigentümlichkeit der Aufnahmediagramme von triklin kristallisierenden Stoffen hingewiesen (untersucht wurden außer der Malonsäure noch $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaCdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). Sie geben mehr oder weniger ausgeprägte wellenartige höhere Schichtlinien wie das z. B. auf der Fig. 1 zu sehen ist.

Zur Konstruktion des reziproken Gitters wurden Aufnahmen um die 010- und 001-Achsen des Kristalls hergestellt. Es wurde mit Cr-Strahlung gearbeitet. Die gefundenen Konstanten standen in guter Übereinstim-

mung mit den von Gerstäcker, Möller und Reis¹⁾ festgestellten Werten ($a = 8,36 \text{ \AA}$; $b = 5,33 \text{ \AA}$; $c = 5,14 \text{ \AA}$; $\alpha = 94^\circ 56'$; $\beta = 103^\circ 56'$; $\gamma = 71^\circ 30'$) Die Filme wurden in üblicher Weise wie früher vermessen²⁾ und die reziproken Konstanten nach den Formeln (2)–(7) berechnet, wobei sich $a_z^* = 29,57 \text{ mm}$; $b_z^* = 45,21 \text{ mm}$; $c_z^* = 45,77 \text{ mm}$; $\alpha^* = 89^\circ,4$; $\beta^* = 77^\circ,0$ und $\gamma^* = 108^\circ,0$ ergab.

Die Konstruktion der reziproken Schichtebenen aus Äquatorschichtlinien in allen Richtungen geschieht im triklinen System ebenso wie im monoklinen, wie das z. B. an einer Aufnahme um $[010]$ einer früheren Arbeit gezeigt worden ist³⁾ und braucht hier deshalb nicht näher behandelt zu werden. Die Konstruktion der folgenden Schichtebenen gestaltet sich jedoch anders. Da keine der Achsen im triklinen System mit den reziproken Achsen zusammenfällt, so verschieben sich aus geometrischen Gründen die höheren Schichtebenen des reziproken Gitters gegenüber der Äquatorschichtebene zum Unterschied zum monoklinen System in zwei Richtungen. Die Projektion des Verschiebungspunktes wird durch die Parallelkoordinaten v_z und v_η (Drehrichtung — 100) ausgedrückt, wobei als Anfangspunkt der Nullpunkt der Äquatorschichtebene zu betrachten ist. Die Längen der Parallelkoordinaten des Verschiebungspunktes lassen sich unschwer ableiten und sind durch folgende Formeln gegeben:

Drehrichtung — 100:

$$v_\eta = i \cdot a_z^* \cdot \frac{\cos \gamma^* - \cos \beta^* \cdot \cos \alpha^*}{\sin^2 \alpha^*} \quad (9)$$

$$v_z = i \cdot a_z^* \cdot \frac{\cos \beta^* - \cos \gamma^* \cdot \cos \alpha^*}{\sin^2 \alpha^*} \quad (10)$$

Drehrichtung — 010:

$$v_\xi = i b_z^* \frac{\cos \gamma^* - \cos \alpha^* \cdot \cos \beta^*}{\sin^2 \beta^*} \quad (11)$$

$$v_z = i b_z^* \frac{\cos \alpha^* - \cos \gamma^* \cdot \cos \beta^*}{\sin^2 \beta^*} \quad (12)$$

Drehrichtung — 001:

$$v_\xi = i c_z^* \frac{\cos \beta^* - \cos \alpha^* \cdot \cos \gamma^*}{\sin^2 \gamma^*} \quad (13)$$

$$v_\eta = i c_z^* \frac{\cos \alpha^* - \cos \beta^* \cdot \cos \gamma^*}{\sin^2 \gamma^*} \quad (14)$$

wobei i die Nummer der Schichtebene ist.

1) Siehe Fußnote 1 S. 1.

2) M. Straumanis und A. Ievins, Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Berlin, J. Springer, 1940; M. Straumanis, Z. Kristallogr. **104** (1942) 18.

3) Siehe Fußnote 1 S. 2.

Einfacher jedoch gestaltet sich die graphische Lösung der Verschiebung. Das soll am Beispiel der Konstruktion der ersten reziproken Schichtebene der Malonsäure beim Drehen des Kristalls um die 001-Achse erläutert werden. Man zeichnet die reziproken Achsen ξ und η unter dem reziproken Winkel γ^* und trägt auf der ξ -Achse die Größe v'_ξ und auf der η -Achse die Größe v'_η (siehe Formel 15 und 16) ab. Die Größen v'_ξ und v'_η ergeben sich einer einfachen geometrischen Überlegung zufolge als:

$$v'_\xi = i \cdot c_z^* \cdot \cos \beta^* \quad (15)$$

$$v'_\eta = i \cdot c_z^* \cdot \cos \alpha^* \quad (16)$$

Im Endpunkt der Strecken v'_ξ und v'_η errichtet man Senkrechte zu den reziproken Achsen ξ und η ; dann ist der Kreuzungspunkt der Senkrechten der Endpunkt der Projektion der resultierenden Verschiebung (Fig. 2).

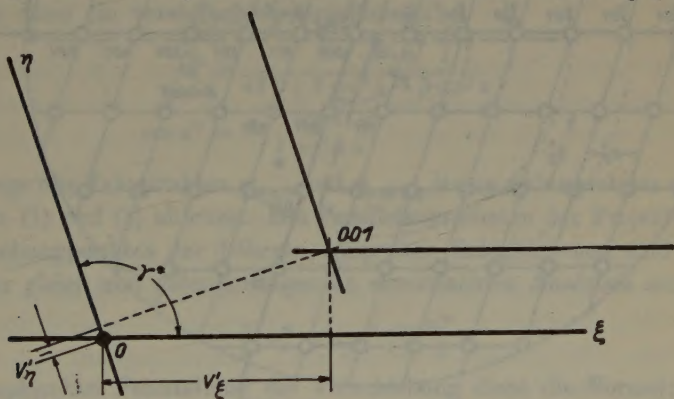


Fig. 2. Graphische Lösung der Verschiebung der ersten reziproken Schichtebene der Malonsäure. Drehrichtung — 001; $\gamma^* = 108^\circ,0$; $v'_\xi = 10,3$ mm; $v'_\eta = 0,5$ mm. 001-Anfangspunkt der 1. Schichtebene in der Projektion.

Die weitere Konstruktion der ersten reziproken Schichtebene gestaltet sich nun in üblicher Weise, indem man durch den ermittelten Verschiebungspunkt (hier 001) die Koordinatenachsen parallel zu den Hauptachsen des Systems zieht, auf ihnen die gefundenen Strecken a_z^* und b_z^* aufträgt und das reziproke Gitter zeichnet.

Zum Unterschied zu den anderen Systemen ist zur Konstruktion der reziproken höheren Schichtebenen trikliner Stoffe erforderlich, das Gitter im Bereich von 360° zu zeichnen, um alle dem Film entnommenen Interferenzen zu indizieren. Wie diese Konstruktion ausgeführt wird zeigt Fig. 3.

Die Konstruktion der weiteren höheren reziproken Schichtebenen gestaltet sich analog dem eben Beschriebenen. Auch um andere Haupt-

Das Zusammenfügen der einzelnen reziproken Schichtebenen, erhalten aus den Drehkristallaufnahmen um die drei Hauptachsen des Kristalls, bietet eine sichere Kontrollmöglichkeit: es dürfen keine Widersprüche auftreten und alle Schichtebenen müssen zueinander passen. Allgemein kann man aber das räumliche reziproke Gitter trikliner Kristalle bei bekannten Gitterkonstanten aus einer einzigen Aufnahme beim Drehen des Kristalls um eine der Hauptachsen konstruieren.

Die reziproken Konstanten rhomboedrischer Kristalle.

Da die drei Gitterkonstanten und die Winkel zwischen den drei Achsen im rhomboedrischen System untereinander gleich sind, kann man hier von einem vereinfachten Fall des triklinen Gitters sprechen, wo $a = b = c$ und $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ist. Die Ausdrücke für die reziproken Konstanten nehmen dann ein vereinfachtes Aussehen an:

$$a_z^* = \frac{\lambda \cdot r \cdot \sin \alpha}{a \sqrt{1 + 2 \cos^2 \alpha - 3 \cos^4 \alpha}} \quad (21)$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \quad (22)$$

Die Länge der Fahrstrahlen $x_{[hkl]}$ und $x_{p[hkl]}$ lassen sich unschwer aus den Formeln (1) und (8) ableiten. Die Parallelkoordinaten der Projektion des Verschiebungspunktes der höheren reziproken Schichtebenen sind untereinander gleich und nehmen folgenden vereinfachten Ausdruck an:

$$v = i \cdot a_z^* \cdot \operatorname{ctg} \alpha^* \cdot \operatorname{tg} \frac{\alpha^*}{2} \quad (23)$$

Zur graphischen Feststellung der Verschiebung dient die Formel:

$$v' = i \cdot a_z^* \cdot \cos \alpha^* \quad (24)$$

v' — wird auf beide Achsen vom Anfangspunkt aufgetragen und weiter wie schon beschrieben verfahren.

Die reziproke Periode des Kalkspats.

Als Beispiel eines rhomboedrischen räumlichen reziproken Gitters wurde der Kalkspat gewählt. Im rhomboedrischen System ist zu diesem Zweck nur eine Drehkristallaufnahme erforderlich, und zwar um eine der rhomboedrischen Achsen des Kristalls. Es wurde mit Ni -Strahlung gearbeitet. Die Vermessung der Schichtlinienabstände ergab die Konstante $a = 12.82 \text{ \AA}$; der Winkel des Spaltungsrhomboeders $\alpha = 101,9^\circ$ ist schon früher bestimmt worden. Aus den Formeln (21) und (22) erhält man für $a_z^* = 13,66 \text{ mm}$ und $\alpha^* = 75,0^\circ$.

Die Konstruktion der reziproken Schichtebenen wird ebenso durchgeführt, wie schon im triklinen System dargelegt. Hierbei zeigte es sich, daß erst die 5. reziproke Ebene ebenso aufgebaut ist wie der Äquator. Die reziproke Periode besteht hier somit aus 4-Schichtebenen, die erst zusammengefügt das räumliche reziproke Gitter ergeben (Fig. 4).

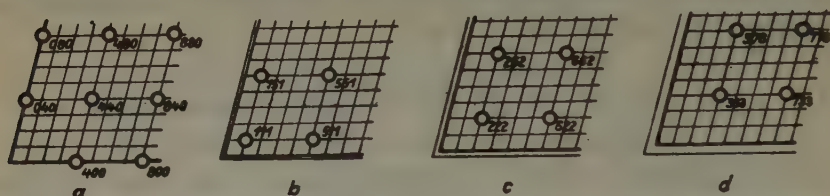


Fig. 4. Schematische Wiedergabe der reziproken Periode des Kalkspats auf 4 Schichtebenen; a = Äquator und 4. (nicht gezeichnete) Schichtebene; $b = 1.$, $c = 2.$ und $d = 3.$ Schichtebene.

Eine solche aufrechte Gitterzelle enthält nun nach Schiebold¹⁾ 32 Moleküle und deren Größe kann durch eine andere Achsenwahl vermindert werden, wie das ebenfalls von Schiebold gezeigt worden ist.

Zusammenfassung.

Die schon früher genau beschriebene Methode zum Konstruieren räumlicher reziproker Gitter wird hier auf den Fall des triklinen und rhomboedrischen Kristalls angewandt. Alle Formeln, die zum Zeichnen der reziproken Gitterebenen notwendig sind, werden gegeben und der Ableitungsweg angedeutet.

Sind die Gitterkonstanten bekannt, so kann das räumliche reziproke Gitter eines triklinen oder rhomboedrischen Kristalls aus einer einzigen Drehkristallaufnahme um eine der Hauptachsen gezeichnet werden, vorausgesetzt, daß die Aufnahme eine genügende Zahl von Schichtlinien aufweist.

Das gefundene räumliche reziproke Gitter gestattet erstens, alle Interferenzen des vermessenen Filmes aus den Zeichnungen ohne weiteres abzulesen; zweitens ist es sofort ersichtlich, ob man mit einer primitiven Gitterzelle zu tun hat oder nicht; drittens liefern die Zeichnungen, falls keine primitive Gitterzelle vorliegt, Anhaltspunkte, wie die neuen Achsen zu wählen sind, um zu der gewünschten Zelle zu gelangen. Durch neue Achsenwahl, Winkelberechnung und Transformierung der alten Indizes

1) E. Schiebold, Die Laumethode, Leipzig 1932, S. 153.

erhält man dann die Konstanten und Indizes der neuen kleineren Elementargitterzelle.

Derselbe Weg läßt sich einhalten, wenn man die Gitterzelle eines unbekannten Kristalls bestimmen will: nur drei Drehaufnahmen um die ausgewählten Hauptrichtungen sind notwendig (von denen eine mit genügender Zahl von Schichtlinien zum Konstruieren des räumlichen reziproken Gitters verwandt wird) und außerdem die drei auf goniometrisch-optischem Wege festgestellten Winkelwerte.

Riga (Ostland), Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands.

Eingegangen am 29. Juli 1942.

Aus dem II. physikalischen Institut der Technischen Hochschule und dem
Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.

Über die Streuung der Interferenzpunkte und die kantige Begrenzung der letzten Linien auf Röntgenaufnahmen grobkristalliner Werkstoffe.

Von Albert Kochendörfer in Stuttgart.

Bekanntlich liegen die Interferenzpunkte, die bei Kristallitgrößen $\geq 1/100$ mm an Stelle einer gleichmäßig geschwärzten Linie auftreten, bei Metallen und Legierungen auch im gegossenen und weichgeglühten Zustand meist nicht auf einer definierten Linie, sondern streuen mehr oder weniger stark um eine Mittellage. Kürzlich hat F. Regler über diese Erscheinung und über die sogenannte kantige Linienbegrenzung (siehe Punkt 4) zwei Mitteilungen veröffentlicht¹⁾²⁾ und im Gegensatz zu E. Schiebold³⁾ als Ursache der Streuung und Linienbegrenzung die durch die Brechung der Röntgenstrahlen beim Übergang vom leeren bzw. luft-erfüllten Raum in den Kristall bedingten Richtungsänderungen der Röntgenstrahlen angegeben. Demnach müßte nach Regler die Streuung unabhängig von den sonstigen Aufnahmebedingungen, die natürlich ihre Größe mitbeeinflussen können, auch bei vollkommen gleicher Gitterkonstanten in dem von den Röntgenstrahlen erfaßten Bereich auftreten und eine genaue Bestimmung der Gitterkonstanten und ihrer Änderungen (z. B. bei Spannungsmessungen) an grobkristallinen Werkstoffen bei Aufnahmen mit ruhendem Präparat grundsätzlich unmöglich machen.

Es wird im folgenden gezeigt, daß infolge der Brechung der Röntgenstrahlen keine beobachtbare Streuung der Reflexe und keine beobachtbare kantige Linienbegrenzung auftreten kann und damit auch die von Regler gezogenen Folgerungen hinfällig werden.

Schon früher haben W. L. Bragg und H. Lipson⁴⁾ darauf hingewiesen, die Ursache dieser Streuung könne darin liegen, daß bei genügend kleinen kohärenten Gitterbereichen (Teilchen) eine Reflexion der Röntgenstrahlen an einer Netzebene (h) = (h_1, h_2, h_3) nicht nur unter dem durch die Beziehung $n\lambda = 2d \sin \vartheta$ bestimmten Bragg'schen Winkel ϑ auftritt,

1) Metallwirtsch. 21 (1942) 249.

2) Metallwirtsch. 21 (1942) 273.

3) Berg- u. hüttenm. Monatshefte 86 (1938) 278.

4) Nature 141 (1938) 367.

sondern auch in einer Umgebung $\pm \delta \theta$ von θ^1). In einer später erscheinenden Mitteilung über die Ergebnisse vor längerer Zeit begonnener experimenteller und theoretischer Untersuchungen des Verfassers gemeinsam mit E. Zehender zur Frage der Streuung der Röntgenreflexe wird gezeigt werden, daß auch diese Ursache allein nicht annähernd ausreicht, um die beobachtete Streuung zu ergeben.

1. Die Größe der Streuung infolge Brechung.

Fällt ein paralleles Röntgenstrahlbündel S_1 unter dem Winkel α aus dem leeren Raum auf eine ebene Kristallfläche (in Fig. 1 die linke Seiten-

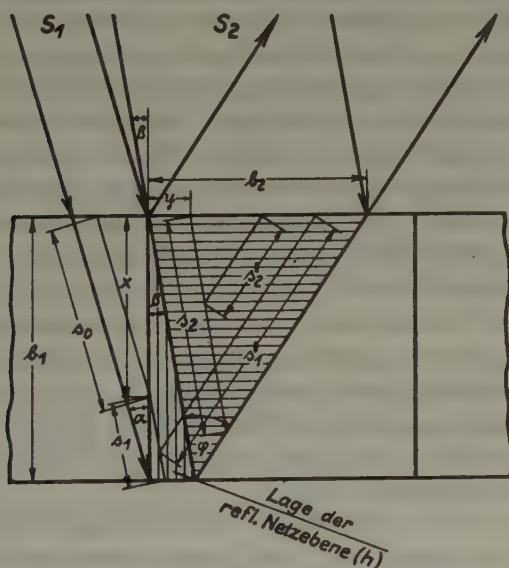


Fig. 1. Gang der Strahlen S_1 und S_2 mit und ohne Brechung im vielkristallinen Werkstoff vor und nach der Reflexion an der Netzebene $(h) = (h_1, h_2, h_3)$.

fläche), so wird es dort gebrochen und verläßt diese Fläche unter dem Winkel β . Nach dem Brechungsgesetz ist:

$$\frac{\cos \alpha}{\cos \beta} = n = 1 - \varepsilon \quad (1)$$

wo $n < 1$ der Brechungsindex des Kristalls für die vorhandene Wellenlänge ist. Für Röntgenstrahlen ist stets $\varepsilon \ll 1$, also $\alpha - \beta = \delta \alpha \ll 1$.

1) Vgl. M. v. Laue, Z. Kristallogr. 64 (1926) 115.

Damit erhalten wir aus (1) durch Entwickeln nach ε für den Grenzwinkel α_0 der totalen Reflexion ($\cos \beta = 1$) und für $\delta \alpha$:

$$\alpha_0 = \sqrt{2\varepsilon}; \quad \delta \alpha = \operatorname{tg} \alpha \left(1 - \sqrt{1 - \frac{2\varepsilon}{\operatorname{tg}^2 \alpha}} \right). \quad (2)$$

Insbesondere wird:

$$\delta \alpha = \frac{\delta \alpha_0 = \alpha_0}{\varepsilon / \operatorname{tg} \alpha} \quad \text{für } \alpha = \alpha_0 > \alpha_0 \quad (2a)$$

$\delta \alpha$ nimmt also von $\delta \alpha_0$ für $\alpha = \alpha_0$ an sehr rasch mit zunehmendem α ab. Mit dem von Regler benutzten Wert $\varepsilon = 22 \cdot 10^{-6}$ für Eisen und $Fe K \beta_1$ -Strahlung ergibt sich für $\delta \alpha$ der in Fig. 2 dargestellte Verlauf mit α . Für $\alpha \geq 1^\circ$ ist $\delta \alpha$ unter normalen Bedingungen sicher nicht mehr beobachtbar, so daß wir bei »großen« Einfalls- und Austrittswinkeln $\alpha \geq 1^\circ$ von der Brechung absehen können. Wir sprechen dann von fehlender Brechung. Die genaue Festlegung der Beobachtbarkeitsgrenze erfolgt weiter unten.

Aus Fig. 1 erkennt man, daß der unter dem kleinen Winkel einfallende nach der Brechung unter dem Bragg'schen Winkel ϑ auf die Netzebene (h) auftreffende und zur Reflexion gelangende Strahl S_1 den Kristall im allgemeinen¹⁾ unter einem großen Winkel, also ohne Brechung verläßt. Der zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl gemessene Abbeugungswinkel ist also um $\delta \alpha$ kleiner als der Abbeugungswinkel $\chi = 2\vartheta$ nach der Bragg'schen Formel. Denken wir uns den Kristall um den Winkel $\delta \alpha$ gedreht (in Fig. 1 ist zur besseren Übersicht der einfallende Strahl gegenüber dem festen Kristall gedreht), so durchsetzt der einfallende Strahl²⁾ S_2 die obere Kristallfläche unter großem Winkel, also ohne Brechung, trifft unter dem Bragg'schen Winkel auf die Netzebene (h), wird reflektiert und verläßt den Kristall ebenfalls ohne Brechung. Der Abbeugungswinkel beträgt nunmehr (praktisch) $\chi = 2\vartheta$.

Sind nun in einem vielkristallinen Werkstoff gleichzeitig zwei um den Winkel $\delta \alpha$ gegeneinander verdrehte Körner in reflexionsfähiger Lage vorhanden, so ergeben diese Körner zwei Interferenzpunkte 1 und 2, die um den Winkel $\delta \alpha$ gegeneinander verschoben sind. Dasselbe ist bei nahezu streifendem Austritt des reflektierten Strahls der Fall, die Verschiebung der Reflexe erfolgt nur nach der anderen Seite wie oben. Die infolge der Brechung der Röntgenstrahlen mögliche Streuung der Reflexe beträgt also $\pm \delta \alpha$ gegenüber der ohne Brechung auftretenden Mittellage.

1) Der Fall, daß (bei geeigneter Neigung der Austrittsfläche) eine nochmalige merkliche Brechung eintritt, ist sehr unwahrscheinlich, so daß wir von ihm absehen können. Auch für ihn treffen die Ergebnisse des nächsten Punktes zu.

2) Den Index 1 verwenden wir für alle Größen bei merklicher, den Index 2 für die Größen bei fehlender Brechung.

Um eine anschauliche Vorstellung der Größe von $\delta\alpha$ zu erhalten, vergleichen wir sie mit der Trennung des $\alpha_1\alpha_2$ -Dubletts. Diese hat bei $Fe K\alpha$ - bis $Cu K\alpha$ -Strahlung nahezu übereinstimmend die Größe $2\delta\alpha$ für die in Fig. 2 an der oberen Abszissenachse angegebenen Werte ϑ ($2\delta\alpha$) des Bragg'schen Winkels ϑ . Die infolge Brechung maximal mögliche Streuung $\pm\delta\alpha_0$ der Reflexe um die Mittellage ist also von der Größe der halben Trennung des $\alpha_1\alpha_2$ -Dubletts der letzten Linien und bei diesen Linien¹⁾ somit von der richtigen Größenordnung, denn im allgemeinen liegen bei ihnen die am meisten gestreuten Punkte gerade in der Mitte des Dubletts, so daß ihre Zuordnung zur α_1 - oder α_2 -Linie häufig nicht möglich ist.

Nun ist die Trennung des Dubletts von $16'$ bei $\vartheta = \vartheta(2\delta\alpha) \sim 45^\circ$ bei gleichmäßiger Schwärzung der Linien, selbst wenn sie durch Teilchenkleinheit und Gitterverzerrungen nicht merklich verbreitert sind, unter üblichen Bedingungen nicht mehr beobachtbar. Erst recht stellt daher die Streuung von $\delta\alpha = \delta\alpha^* = \pm 8'$ der Reflexe die untere Grenze der beobachtbaren Streuungen dar. Wir haben somit das Ergebnis, daß eine beobachtbare Streuung der Reflexe infolge Brechung nur für Einfallswinkel des Primärstrahls oder Austrittswinkel des reflektierten Strahls zwischen dem Grenzwinkel $\alpha = \alpha_0$ der totalen Reflexion und dem Winkel $\alpha = \alpha^*$ für den $\delta\alpha = \delta\alpha^* = \pm 8'$ ist, stattfinden kann. Für den benutzten Wert $\varepsilon = 22 \cdot 10^{-6}$ ist nach Fig. 2 $\alpha_0 = 22,8'$ und $\alpha^* = 36,5'$, der gesamte Winkelbereich beträgt also $13,7' \sim \frac{1^\circ}{4}$.

Somit scheint eine befriedigende Deutung der Streuung der Reflexe im Sinne Reglers gegeben zu sein. Wir werden jedoch im folgenden Punkt zeigen, daß abgesehen von weiteren schwerwiegenden Bedenken (Punkt 3), die Intensität der infolge Brechung gestreuten Reflexe gegenüber der ungestreuten Reflexe so klein ist, daß erstere nicht mehr beobachtbar sind.

2. Intensitätsverhältnis der Interferenzpunkte mit und ohne merklichen Brechungseinfluß.

a) Eindringtiefe der Röntgenstrahlen im Vergleich zur Korngröße.

Nachdem wir zur Untersuchung der Winkeländerung infolge Brechung ein aus dem Werkstoff herausgelöstes Korn ins Auge faßten, betrachten wir nunmehr das Korn im Werkstoffverband. Entsprechend der üblichen Versuchsanordnung bei Aufnahmen der letzten Linien, die allein merkliche

1) Für die ersten Linien trifft das nach Punkt 3 nicht zu. Wir sehen von diesem Einwand gegen die Zurückführung der Streuung auf die Brechung zunächst ab.

Reflexstreuung zeigen, werde das plattenförmige Präparat mit ebener Oberfläche nahezu senkrecht vom Primärstrahl getroffen¹⁾ (Fig. 1).

Nach dem Absorptionsgesetz nimmt die Intensität I_0 des Primärstrahls auf den Betrag $I_0 e^{-\mu s}$ ab, wenn er im Werkstoff mit dem Schwächungskoeffizienten μ die Strecke s zurückgelegt hat. Die Strecke s' , welche der an einer Netzebene reflektierte Strahl bis zur Werkstoffoberfläche zurücklegen muß, ist für die letzten Linien mindestens gleich s , so daß die in der Tiefe s reflektierte Intensität gegenüber der an der unmittelbar an der Oberfläche reflektierten Intensität höchstens die Größe $e^{-2\mu s}$ besitzt. Praktisch können wir von den Beiträgen der Werkstoffbereiche, für welche $e^{-2\mu s} \leq 1/100$ ist, absehen und erhalten für die Eindringtiefe $s = l$ die Beziehung

$$\mu l = \ln 10 = 2,3. \quad (3a)$$

Nach den Zahlenangaben bei R. Glocker²⁾ ist für $Fe K\alpha$ - bis $Cu K\alpha$ -Strahlung $\mu \geq 150$ bei Leichtmetallen und $\mu \geq 350$ bei Schwermetallen. Dementsprechend ist nach (3a) $l \lesssim 1/65$ mm bzw. $\lesssim 1/150$ mm. Da die Korngröße b_1 , damit Einzelreflexe auftreten, $\geq 1/100$ mm sein muß, so ist im allgemeinen $b_1 > l$, nur bei Leichtmetallen und Kupferstrahlung kann $b_1 \sim l/2$ werden. Wenn wir von diesem Fall zunächst absehen, so ist also

$$\mu b_1 > 2,3. \quad (3b)$$

b) Intensitätsverhältnis der Reflexe bei würfelförmigen Körnern.

Wir nehmen die Körner zunächst als würfelförmig an und werden in Abschnitt c dann zeigen, daß wir damit die günstigste Intensität der Reflexe mit merklicher Streuung erhalten. Ferner nehmen wir an, an den im Werkstoff gelegenen Korngrenzen finde die Brechung statt wie an einer freien Kristalloberfläche (vgl. hierzu Punkt 3).

Wir untersuchen zuerst die Verhältnisse bei einem Strahl S_1 , der nach Durchsetzen des Nachbarkorns des betrachteten Kornes der Größe b_1 unter dem kleinen Winkel α auf die Seitenfläche des letzteren auftrifft, dort gebrochen wird und die Fläche unter dem Winkel β verläßt (Fig. 1). Ist seine Intensität (Energie pro Flächen- und Zeiteinheit) außerhalb des

1) An Hand der anschaulichen Begründung des Ergebnisses dieses Punktes in Abschnitt c ist leicht zu ersehen, daß dieses bei schrägem Einfall des Primärstrahls und bei runden Präparaten in gleicher Weise bestehen bleibt.

2) Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 2. Aufl. Berlin 1936, J. Springer.

Werkstoffs I_e , so beträgt sie beim Auftreffen auf die Seitenfläche in der Tiefe x , für welche der im Nachbarkorn zurückgelegte Weg

$$s_0 = \frac{x}{\cos \alpha} \quad (4)$$

ist:

$$I_{e_0} = I_e e^{-\mu s_0} \quad (5a)$$

Vernachlässigen wir außerhalb des Gebiets der Totalreflexion die an der Korngrenze reflektierte Energie, so beträgt die Intensität im Korn unmittelbar an der Korngrenze:

$$I_{e_1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} I_{e_0} \quad (5b)$$

und nach Durchlaufen der Strecke s :

$$I_1 = e^{-\mu s} I_{e_1} \quad (5c)$$

Die Energie dE_{10} , die in der Zeiteinheit in einem Volumelement¹⁾

$$dV_1 = ds dx \sin \beta \quad (6)$$

an der Netzebene (h) reflektiert wird, ist proportional zu I_1 und dV_1 :

$$dE_{10} = \text{Const } I_1 dV_1 \quad (7a)$$

Durchläuft der reflektierte Strahl bis zur Werkstoffoberfläche die Strecke s'_1 , so verläßt er diese wegen der fehlenden Brechung mit der Energie pro Zeiteinheit:

$$dE_1 = dE_{10} e^{-\mu s'_1} = \text{Const } I_{e_1} e^{-\mu(s+s'_1)} dV_1 \quad (7b)$$

Dabei ist nach Fig. 1:

$$s + s'_1 = s \left(1 + \frac{\cos \beta}{\cos (\varphi - \beta)} \right) + \frac{x}{\cos (\varphi - \beta)} \quad (8)$$

mit

$$\varphi = \pi - \chi = \pi - 2\vartheta \quad (8a)$$

Die Energie E_1 , welche in dem vom Strahl durchsetzten, in Fig. 1 senkrecht schraffierten Bereich

$$V_1 = \frac{b_1^2 \tan \beta}{2} \quad (9)$$

des Korns in der Zeiteinheit reflektiert wird, ist $E_1 = \int_{V_1} dE_1$. Dabei sind die Integrationsgrenzen voneinander abhängig. Nach Fig. 1 ist, wenn wir die Grenzen von s mit 0 und s_1 bezeichnen:

$$s_1 = \frac{b_1 - x}{\cos \beta} \quad (10)$$

1) Die Ausdehnung des Strahls senkrecht zur Zeichenebene in Fig. 1 tritt überall als Faktor auf und hebt sich in den Endformen weg. Wir lassen sie daher der Einfachheit halber gleich weg.

Damit wird mit den bisherigen Beziehungen:

$$E_1 = \text{Const} \sin \beta \int_0^{b_1} \int_0^{s_1} I_{e_1} e^{-\mu(s+s'_1)} ds dx = E_{10} f_1(\mu) \quad (11)$$

mit:

$$E_{10} = E_1(\mu = 0) = \text{Const} \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} I_e V_1 \quad (11a)$$

$$f_1(\mu) = 2 \left(\frac{1 - e^{-F_\alpha}}{\Gamma_\alpha \Gamma_\beta} - \frac{e^{-\Gamma_\beta} (1 - e^{-(\Gamma_\alpha - \Gamma_\beta)})}{\Gamma_\beta (\Gamma_\alpha - \Gamma_\beta)} \right)$$

$$\Gamma_\alpha = \mu b_1 \left(\frac{1}{\cos \alpha} + \frac{1}{\cos(\varphi - \beta)} \right)$$

$$\Gamma_\beta = \mu b_1 \left(\frac{1}{\cos \beta} + \frac{1}{\cos(\varphi - \beta)} \right).$$

Wegen der Kleinheit von α und β können wir, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, $\cos \alpha = \cos \beta = 1$ setzen und β gegenüber den praktisch in Frage kommenden Werten von φ vernachlässigen. Dann wird:

$$f_1(\mu) = \frac{2}{\Gamma_\alpha} [1 - (1 + \Gamma) e^{-\Gamma}] \quad (11b)$$

mit

$$\Gamma = \mu b_1 \left(1 + \frac{1}{\cos \varphi} \right) \quad (11c)$$

E_{10} ist die bei fehlender Absorption in der Zeiteinheit reflektierte Energie. Sie ist wie es sein muß proportional zu der Primärstrahlintensität $I_{e_1} = I_e \sin \alpha / \sin \beta$ im Korn (nach [5a, b]) und zum streuenden Volumen V_1 .

Nunmehr betrachten wir den unter dem großen Winkel $\frac{1}{2}\pi - \beta$ die obere Kornfläche (Werkstoffoberfläche) ohne Brechung durchsetzenden Strahl S_2 . Seine Intensität ist innerhalb und außerhalb des Korns gleich I_e . Er trifft wie der Strahl S_1 unter dem Winkel ϑ auf die Netzebene (h) und wird dort reflektiert. Wir berechnen die Energie, die in der Zeiteinheit in dieselbe Breite b_2 des Sekundärstrahls (gemessen parallel zur Kornoberfläche) reflektiert wird, wie oben bei merklicher Brechung des Primärstrahls. Nach Fig. 1 ist:

$$\frac{b_2}{b_1} = \text{tg } \beta + \text{tg } (\varphi - \beta) = \frac{\sin \varphi}{\cos \beta \cos(\varphi - \beta)}. \quad (12)$$

Entsprechend (5c) bis (7b) ergibt sich für die in der Zeiteinheit in einem Volumelement

$$dV_2 = ds dy \cos \beta \quad (13a)$$

reflektierte Energie an der Kornoberfläche:

$$dE_2 = \text{Const } I_e e^{-\mu(s+s'_2)} dV_2. \quad (13b)$$

Dabei ist nach Fig. 1:

$$s + s'_2 = s \left(1 + \frac{\cos \beta}{\cos(\varphi - \beta)} \right). \quad (13c)$$

Die reflektierenden Volumelemente bilden den in Fig. 1 waagrecht schraffierten Bereich

$$V_2 = \frac{b_1 b_2}{2} = \frac{b_1^2}{2} \frac{\sin \varphi}{\cos \beta \cos(\varphi - \beta)} = \frac{b_2^2}{2} \frac{\cos \beta \cos(\varphi - \beta)}{\sin \varphi}. \quad (14)$$

Die in der Zeiteinheit reflektierte Energie $E_2 = \iint_{V_2} dE_2$ des Bereichs V_2 beträgt, wenn wir die Integrationsgrenzen von s mit 0 und s_2 bezeichnen, wo nach Fig. 1

$$s_2 = (b_2 - y) \frac{\cos(\varphi - \beta)}{\sin \varphi} \quad (13d)$$

ist:

$$E_2 = \text{Const } I_e \sin \beta \int_0^{b_2} \int_0^{s_2} e^{-\mu(s+s'_2)} ds dy = E_{20} f_2(\mu) \quad (15)$$

mit

$$E_{20} = \text{Const } I_e V_2 \quad (15a)$$

$$f_2(\mu) = \frac{2}{\Gamma} \left(1 - \frac{1 - e^{-\Gamma}}{\Gamma} \right). \quad (15b)$$

Dabei haben wir in $f_2(\mu)$ wie oben Γ_β durch Γ nach (11c) ersetzt.

Da wir die Breite des Sekundärstrahls bei merklicher und fehlender Brechung (Primärstrahl S_1 bzw. S_2) gleich groß genommen haben, so ist das Verhältnis der Energien E_1 und E_2 gleich dem Verhältnis der mittleren Intensitäten I_{r_1} und I_{r_2} . Mit denselben Vernachlässigungen wie bisher wird nach (11a—c), (15a, b), (9) und (14):

$$\kappa = \frac{I_{r_1}}{I_{r_2}} = \frac{E_1}{E_2} = \kappa_0 \Phi(\mu) \quad (16)$$

mit:

$$\kappa_0 = \kappa(\mu = 0) = \frac{E_{10}}{E_{20}} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \frac{V_1}{V_2} = \frac{\sin \alpha}{\tan \varphi} \quad (16a)$$

$$\Phi(\mu) = \frac{1 - (1 + \Gamma) e^{-\Gamma}}{\Gamma - 1 + e^{-\Gamma}} \quad (16b)$$

$$\approx \frac{1}{\Gamma - 1} \quad \text{für } \Gamma \gg 1.$$

In Fig. 2 ist der Verlauf von κ_0 mit α für die Werte $\varphi = \frac{1}{2} \chi = 60^\circ$, 70° und 80° gezeichnet. Bei diesen Winkeln nimmt $\Phi(\mu)$ für den Mindestwert $\mu b_1 = 2,3$ (nach [3b]) die Werte 0,17, 0,21 und 0,25 an. Nehmen wir für alle Winkel den ungünstigsten Wert $\Phi = 0,25$, so geben die Kurven für κ_0 in Fig. 2 mit dem eingezeichneten Maßstab den Verlauf von κ mit α an.

Bei einer Aufnahme eines vielkristallinen Werkstoffs, die gleichzeitig Reflexe 1 mit, und Reflexe 2 ohne Brechungseinfluß enthält, wird die Belichtungsdauer so gewählt, daß letztere eine maximale Schwärzung der Größenordnung 1 besitzen. Die maximale Schwärzung der Reflexe 1 beträgt dann nach Fig. 2 selbst für den großen Winkel $\vartheta = 80^\circ$ im günstigsten

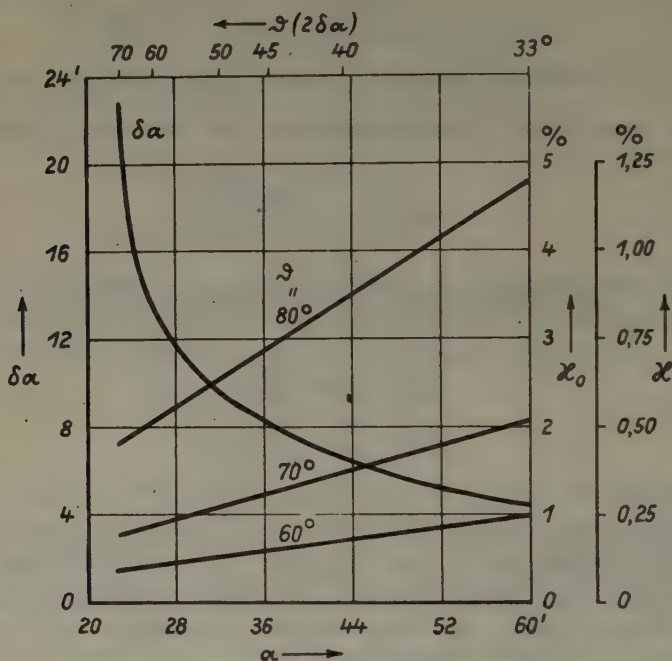


Fig. 2. Verlauf der Winkeländerung $\delta\alpha$ infolge Brechung und des Intensitätsverhältnisses κ_0 bzw. κ ohne bzw. mit Berücksichtigung der Absorption für die angegebenen Werte des Bragg'schen Winkels ϑ mit dem Einfallswinkel α des Strahls mit merklicher Brechung. $\vartheta(2\delta\alpha)$ gibt die Werte von ϑ an, bei welchen die Streuung $\delta\alpha$ der Reflexe infolge Brechung gleich der halben Trennung des $\alpha_1\alpha_2$ -Dubletts ist.

Fälle einer eben noch feststellbaren Streuung ($\delta\alpha = \pm 8'$) nur 0,75% der Schwärzung der Reflexe 2¹⁾. Bei Reflexen mit größerer Streuung und bei

1) Ist die Photometerspaltbreite s größer als die am Fuß gemessene Breite $\bar{\beta}$ der Linie 1, so ist das gemessene Verhältnis κ^* der gemessenen maximalen Schwärzungen $< \kappa$, denn dann erfaßt der Photometerspalt noch Teile der Linie 2, die von dem in Fig. 1 rechts von V_2 gelegenen Kornbereich herrühren, in den der Strahl 1 gar nicht gelangt. Für den Mindestwert $\mu b_1 = 2,3$ ist unter üblichen Bedingungen stets $s > \bar{\beta}$, also $\kappa^* < \kappa$. Unsere Folgerungen beziehen sich also auf den ungünstigsten, praktisch normalerweise nicht verwirklichten Fall. Da sie bereits hin-

kleineren Bragg'schen Winkeln wird dieses Verhältnis noch wesentlich kleiner. Reflexe mit solch geringer Schwärzung sind aber bei der üblichen Schleierschwärzung weder mit dem Auge noch photometrisch festzustellen. Nehmen wir in letzterem Falle z. B. an, die Photometerlinie eines Reflexes 2 habe eine Höhe von 30 mm über dem Schleier, so hat der günstigste Reflex 1 mit eben noch feststellbarer Streuung bei $\vartheta = 80^\circ$ eine Höhe von nur 0,22 mm. Demgegenüber müssen wir bei der angenommenen Photometerlinienhöhe für eine Schwärzung der Größenordnung 1 selbst unter allergünstigsten, praktisch fast nie verwirklichten Aufnahme- und Arbeitsbedingungen eine mittlere Schleierschwankung von mindestens $\pm 0,5$ mm annehmen. Dabei ist ersichtlich eine Erkennung der Reflexlinien 2 nicht mehr möglich und erst recht nicht mehr bei kleineren Abbeugungswinkeln und größeren Schleierschwankungen.

Anschaulich kann man leicht erkennen, daß κ_0 Werte der berechneten Größe annehmen muß. Nach Fig. 1 ist die Breite des nahezu streifend einfallenden Primärstrahls 1 gleich $b_1 \sin \alpha \ll b_1$ und die des unter großem Winkel einfallenden Primärstrahls S_2 gleich $b_2 \cos \beta \sim b_2 \sim b_1 \tan \varphi$ (nach [12]). Nun ist zu erwarten, das Intensitätsverhältnis κ_0 der reflektierten Strahlen bei fehlender Absorption nahezu gleich dem Verhältnis $\sin \alpha / \tan \varphi$ obiger Primärstrahlbreiten ist. Wie man durch Vergleich mit (16a) erkennt, ergibt sich auf diese Weise sogar der genaue Wert von κ_0 . Die Kleinheit des Einfallswinkels, bei der eine merkliche Brechung nur auftritt und die damit verbundene sehr kleine Breite des Primärstrahls S_1 im Vergleich zu der des Primärstrahls S_2 bei gleicher Breite der reflektierten Strahlen ist also der Grund für die Kleinheit des Intensitätsverhältnisses κ_0 der Reflexe 1 und 2 mit und ohne Brechungseinfluß. Durch die Absorption wird dieses Verhältnis noch mindestens um den Faktor $1/4$ kleiner, da dadurch der Strahl S_1 wesentlich stärker beeinflußt wird als der Strahl S_2 . Dadurch wird die Intensität der Reflexe 1 selbst unter günstigsten Bedingungen kleiner als die Schwankungen der Schleierintensität sein und die Reflexe entziehen sich jeder Beobachtung. Die in Wirklichkeit beobachtete Streuung starker, häufig sogar besonders starker Reflexe muß daher andere Ursachen haben, auf die im Rahmen der eingangs erwähnten später erscheinenden Veröffentlichung eingegangen werden wird.

c) Einfluß der Korngrenzenform auf das Intensitätsverhältnis.

Wir haben bisher würfelförmige Körner mit ebenen Korngrenzen zugrundegelegt. In Wirklichkeit sind nur die mit der Werkstoffoberfläche reichend das gewünschte Ergebnis liefern, so sehen wir von einer genauen Untersuchung der Abhängigkeit des Verhältnisses κ^*/κ von μb_1 und s ab.

zusammenfallenden Korngrenzen eben, im Innern des Werkstoffs verlaufen sie mehr oder weniger unregelmäßig. Das hat zur Folge, daß bei nahezu senkrechtem Einfall des Primärstrahls nur sehr kleine Teile der Grenzen unter kleinem Winkel α getroffen werden und somit nur entsprechend kleine Teile des Primärstrahls S_1 eine merkliche Brechung erfahren. Der Wert von α wird dadurch gegenüber dem oben berechneten Wert noch weiter verkleinert, und zwar recht bedeutend. Die Werkstoffoberfläche ist zwar auch nicht vollkommen eben, so daß die verschiedenen Teile des Primärstrahls S_2 unter etwas verschiedenen Winkeln auftreffen und daher unter etwas verschiedenen Winkeln gebrochen werden. Obwohl diese Unterschiede sehr gering sind, so können sie doch die ideale Reflexionsbreite von einigen Bogensekunden überschreiten. Da aber die Blendendivergenz (Divergenz der Blende auf einen Präparatpunkt) stets größer ist als diese Breite, so gelangt der Strahl S_2 trotzdem in seiner ganzen Ausdehnung zur Reflexion.

3. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten merklicher Brechung an den Korngrenzen. Winkelabhängigkeit der Streuung.

Wir haben bisher angenommen, daß der Primärstrahl an einer im Innern eines Werkstoffs gelegenen Korngrenze eine Brechung erfährt, sofern er nahezu streifend auf diese auftrifft. Es ist nun sehr fraglich, ob diese Annahme überhaupt zutrifft, d. h. ob überhaupt Reflexe 1 mit merklichem Brechungseinfluß auftreten. Denn die Brechung tritt ja nur auf, wenn der Röntgenstrahl vom leeren bzw. luftgefüllten Raum in den Kristall übertritt bzw. umgekehrt. Damit also an einer inneren Korngrenze eine Brechung erfolgt, müssen wir diese als einen kleinen Luftspalt ansehen oder mindestens annehmen, daß der Gitterzusammenhang so weitgehend gelockert ist, daß sie einem Luftspalt gleichwertig ist. Doch auch diese Annahme ist noch nicht hinreichend, denn wenn der Spalt ein Parallelspace ist, so findet beim Übergang von einem zum anderen Korn nur eine Parallelverschiebung, aber keine Richtungsänderung des Strahls statt. Damit dies der Fall ist, muß der Spalt keilförmig und der Keilwinkel mindestens so groß sein, wie der Winkelbereich zwischen dem Grenzwinkel α_0 der totalen Reflexion und dem Einfallswinkel α^* , bei dem die Brechung nicht mehr beobachtbar ist, also nach den Bemerkungen in Punkt 1 etwa $1/4^\circ$. Obwohl heute noch keine genauen Vorstellungen über die Beschaffenheit der Korngrenzen bestehen, so ist es doch sehr unwahrscheinlich, daß sie die geforderten Eigenschaften besitzen und damit Reflexe 1 mit merklicher Streuung infolge Brechungseinfluß auftreten. Unbeschadet dessen bleiben die Folgerungen des vorhergehenden Punktes bestehen.

Wenn wir trotzdem die Möglichkeit der Brechung als vorhanden annehmen, so müßte die dadurch hervorgerufene maximale Streuung der Reflexe für alle Braggschen Winkel ϑ gleich groß sein, denn sie hängt dann nicht von der Netzebenen, sondern nur von der Lage der Korngrenzen zum Primärstrahl ab. Diese Folgerung widerspricht den Beobachtungen, nach denen die Streuung relativ zur Trennung des $\alpha_1 \alpha_2$ -Dubletts für alle Linien gleich groß ist, also stark mit ϑ anwächst. Diese Tatsache spricht also auch, und nach unserer Meinung für sich allein hinreichend, gegen eine Auffassung der Streuung als Brechungseffekt.

4. Die Beobachtbarkeit der kantigen Linienbegrenzung infolge Brechung.

Schwenken wir während einer Aufnahme den Film um einen bestimmten Winkelbetrag hin und her, so werden die Reflexe zu Linienstücken auseinandergezogen. Ist nun die Blendendivergenz so groß, daß sie den Winkelbereich der Totalreflexion und der merklichen Brechung des Primärstrahls umfaßt (unter der Annahme, daß an inneren Korngrenzen eine Brechung stattfindet), so werden von einem Korn in reflexionsfähiger Lage neben dem Strahl S_2 ohne Brechung auch alle Strahlenbündel S_1 mit merklicher Brechung bis zur Grenzlage der totalen Oberflächenreflexion an derselben Netzebene reflektiert und das erhaltene Linienstück zeigt einen schwachen kontinuierlichen Ansatz in radialer Richtung, der von der Gesamtheit der Reflexe 1 herrührt. Die α -Kurven in Fig. 2 geben unmittelbar den Intensitätsverlauf eines solchen Ansatzes wieder. Da der Abfall außen nahezu unstetig erfolgt, entsprechend dem nahezu unstetigen Einsetzen der Totalreflexion des Primärstrahls an der Korngrenze, so spricht Regler¹⁾ von kantiger Linienbegrenzung.

Aus den Ausführungen von Punkt 2 folgt unmittelbar, daß ein solcher Ansatz, soweit er von der Brechung herrührt, eine verschwindend kleine Intensität besitzt und sich jeder Beobachtung entzieht.

Es muß betont werden, daß eine kantige Linienbegrenzung bisher objektiv von mehreren Beobachtern nicht festgestellt werden konnte.

5. Zusammenfassung.

Es wird nachgewiesen, daß die bei grobkristallinen Werkstoffen häufig beobachtete Streuung der Röntgenreflexe nicht auf einen Einfluß der Brechung der Röntgenstrahlen an den Korngrenzen zurückgeführt werden

1) Vgl. Fußnote 1 auf S. 10.

kann, wie Regler¹⁾ annimmt, denn die aus diesem Grunde merklich gestreuten Punkte besitzen selbst unter günstigsten Bedingungen nur eine gegenüber den Schleierschwankungen kleine Intensität und entziehen sich daher jeder Beobachtung. Dabei ist es überhaupt fraglich, ob an den inneren Korngrenzen Brechung auftritt, denn hierzu müßten diese keilförmige Luftspalte bilden, was sehr unwahrscheinlich ist. Schließlich müßte die maximale Streuung infolge Brechung für alle Bragg'schen Winkel ϑ gleich groß sein, während die beobachtete Streuung in gleicher Weise wie die Aufspaltung des $\alpha_1\alpha_2$ -Dubletts mit ϑ zunimmt. Dadurch verliert die Behauptung von Regler, daß infolge der Brechung eine genaue Bestimmung der Gitterkonstanten und ihrer Änderungen (z. B. bei Spannungsmessungen) an grobkristallinen Materialien bei Aufnahmen mit ruhendem Präparat, auch bei vollkommen gleicher Gitterkonstante in dem von den Röntgenstrahlen erfaßten Bereich, grundsätzlich unmöglich sein sollte, ihre Grundlage.

Aus den genannten Gründen ist auch eine infolge Brechung mögliche sogenannte kantige Linienbegrenzung (vgl. Punkt 4) nicht beobachtbar.

Eingegangen am 16. Juli 1942.

1) Vgl. die Fußnoten 1 und 2 auf S. 10.

Herleitung aller homogenen nicht kubischen Kugelpackungen.

Von Ulrich Sinogowitz, Darmstadt.

Inhaltsübersicht.

1. Einleitung. Ziel der Arbeit	23
2. Grundlegende Definitionen, Formulierung der Aufgabe	25
3. Zerfällung von Kugellagen in ebene Kugelschichten	28
4. Die Hauptebenenengruppe einer Raumgruppe	30
5. Herleitung der artverschiedenen Kugellagen	34
6. Weiterführung des Verfahrens für das triklone System	37
7. Projektionen von Kugellagen	38
8. Untersuchung einiger spezieller Zweischichtprojektionen	42
9. Ermittlung der verschiedenwertigen Kugellagen	48
Literatur	51
Verzeichnis der Begriffsbestimmungen	52

1. Einleitung. Ziel der Arbeit.

Die erste Anregung zu vorliegender Arbeit gab die Frage nach der dünnsten Kugelpackung des dreidimensionalen Raumes¹⁾. Sie läßt sich dadurch beantworten, daß man sämtliche Kugelpackungen ermittelt und unter ihnen die dünnste herausucht.

Es soll hier ein handliches Verfahren angegeben werden, diejenigen homogenen Kugelpackungen vollzählig herzuleiten, deren Raumgruppe nicht kubisch ist; daß das Verfahren die Herleitung lückenlos leistet, soll, Schritt für Schritt, bewiesen werden.

Eine prinzipielle Methode, die Aufgabe zu lösen, gab P. Niggli (4)²⁾ an: Damit die Kugeln sich gitterartig berühren, werden ihre Mittelpunkte auf die Grenzen der Symmetriebereiche gelegt. Diese Grenzen sind Flächen zweiter Ordnung, in deren Gleichungen als Parameter die Achsenverhältnisse und -winkel der zugehörigen Raumgruppe vorkommen. Daher muß z. B. zur Gewinnung einer rhombischen Kugelpackung ein System von fünf quadratischen Gleichungen mit fünf Unbekannten gelöst werden, wenn die Kugelmittelpunkte keinen Freiheitsgrad be-

1) Die Frage wurde im Mathematischen Seminar der Universität Rostock aufgeworfen; eine Vermutung dazu stammt von H. Heesch und F. Laves (1).

2) Eingeklammerte Zahlen bezeichnen die Nummern im Literaturverzeichnis S. 51.

halten sollen. Sollen Freiheitsgrade bleiben, so treten Ungleichungen an die Stelle von einer oder mehr Gleichungen. Vorher jedoch muß eine Sichtung aller Kugeln erfolgen im Hinblick darauf, ob sie als Berührpartner einer beliebigen Bezugskugel in Betracht zu ziehen sind; und es besteht die Gefahr, daß man nicht alle vorhandenen Möglichkeiten berücksichtigt. — Gegen die praktische Benutzung dieses wesentlich arithmetischen Weges spricht also der Aufwand an Rechenarbeit, der erforderlich wird; für das kubische System aber dürfte er sich eignen, da die dort vorkommenden Gleichungen keine Parameter enthalten. (Rechenarbeit läßt sich übrigens auch bei dem im folgenden geschilderten Verfahren nicht immer vermeiden.)

Auch bei W. Nowacki (6), der zur Frage nach den Kugelpackungen viele Hinweise gibt, scheitert die konkrete Aufsuchung aller Raumteilungen an den äußeren Schwierigkeiten.

Das in vorliegender Arbeit beschriebene Verfahren setzt die Beherrschung des ebenen Problems voraus; es müssen alle ebenen Kreislagen¹⁾, auch die zerfallenden, bekannt sein. Sie wurden, bereits mit Rücksicht auf ihre Verwendung für das räumliche Problem, vom Verfasser vollständig zusammengestellt (9). — Man kann sich jede Kugellage mit nicht kubischer Raumgruppe zusammengesetzt denken aus unendlich vielen untereinander kongruenten ebenen Schichten von Kugeln; jede einzelne Schicht bietet, auf ihre Trägerebene projiziert, als Bild eine Kreislage. Die Berührungen von Kugeln derselben Schicht lassen sich also ohne weiteres aufzählen. Zur Ermittlung von Berührungen zwischen Kugeln zweier verschiedener Schichten werden beide Schichten zugleich projiziert²⁾, und die Projektion — eine Kreisanordnung — wird auf Kreisberührungen untersucht. So wird die Berührungsermittlung zu einem ebenen Problem. Bei der praktischen Aufsuchung der Kugelpackungen geht die Zusammenstellung der für jede Raumgruppe möglichen Arten der Kugelanordnung voraus.

Vorliegender Aufsatz bringt nur die Darstellung und die Begründung des Verfahrens. Verf. hat es auf das triklone, das monokline und das rhombische Kristallsystem angewandt, wobei sich 2862 Kugellagen, darunter 681 Packungen, als verschiedenwertig herausstellten³⁾.

Um die Redeweise zu vereinfachen, sind für diese Arbeit mehrere Kunstausdrücke eingeführt worden; sie sind mit Seitenhinweisen für ihre Definitionen auf S. 52 tabellarisch zusammengestellt.

Im folgenden Abschnitt werden etliche Definitionen vorausgeschickt; der Hauptteil der Arbeit beginnt mit Abschnitt 3. Abschnitt 8 bringt die nötig werdende Untersuchung einiger Kreisanordnungen, die keine Kreislagen sind: zugleich ein Anschauungsbeispiel für die arithmetische Methode.

1) Kreislage: ebenes Analogon der Kugellage, Definition s. S. 26.

2) Näher s. Abschnitt 7, S. 38.

3) Vgl. Fußnote auf S. 51

2. Grundlegende Definitionen, Formulierung der Aufgabe.

Die Aufgabe soll genau abgegrenzt werden. Dazu ist die Bestimmung einiger oft wiederkehrender Begriffe erforderlich, die mithelfen, den Begriff der Gleichheit von Kugellagen zu erklären¹⁾. Die Definitionen folgen nun systematisch aufeinander; sie entstammen der Arbeit des Verfassers (9)²⁾ und werden hier in Kleindruck wiederholt.

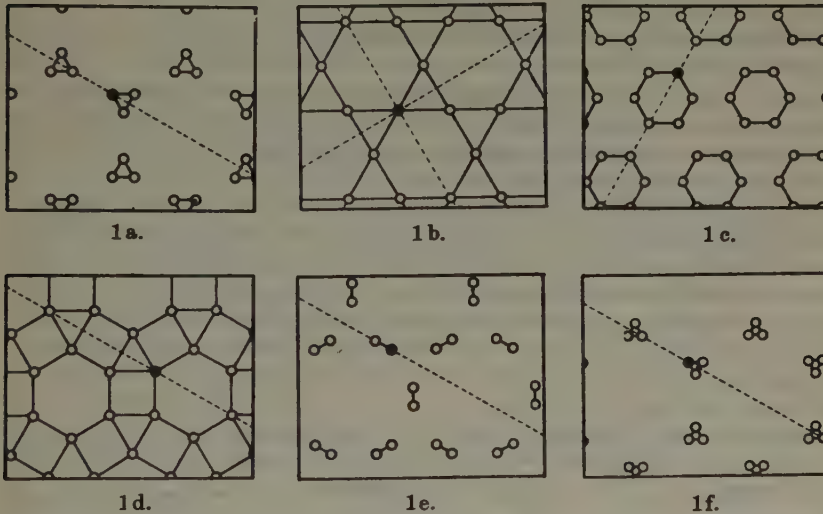


Fig. 1. Erläuterung zu den Definitionen in Abschnitt 2. Jeder Nullenkreis bedeutet einen Kreismittelpunkt, jede ausgezogene Verbindungsstrecke einen Berührradius. In jeder einzelnen Figur sind für einen der Kreise (schwarz ausgefüllt) die Spiegelgeraden der inneren Gruppe gestrichelt eingetragen.

In Fig. 1, die zur Erläuterung dienen möge, sind ebene Fälle dargestellt.

Eine Anordnung gleicher, sich nicht durchdringender Kugeln im dreidimensionalen Raum heiße Kugellage, wenn sie die Eigenschaft der Decktransformierbarkeit besitzt, und wenn ihre Dichte von Null verschieden ist.

Decktransformierbarkeit bedeutet: Zu je zwei beliebigen Kugeln A und B der Anordnung existiert eine kongruente oder spiegelbildlich kongruente Abbildung des Raumes auf sich, die A in B überführt und zugleich die gesamte Kugelanordnung mit sich selbst zur Deckung bringt.

Definition der Dichte: V sei das Volumen eines Wfels mit beliebigem, aber festem Mittelpunkt. V_K sei der von Kugeln der Kugelanordnung eingenommene Teil von V . Dann heißt $\lim_{V \rightarrow \infty} (V_K : V)$ die Dichte der Kugelanordnung. Vgl. z. B.

H. Heesch und F. Laves (1).

1) Denn metrische Gleichheit oder Ähnlichkeit ist, obwohl diese öfters zwangsläufig herbeigeführt wird, für die Gleichwertigkeit von Kugellagen nicht notwendig.

2) S. dort Kap. VII und VIII sowie S. 462.

Durch Übertragung der Kugellagendefinition aus dem Raum in die Ebene gewinnt man die Definition der Kreislage.

Ist eine Kugellage gegeben, so bilden alle in ihr möglichen Decktransformationen eine Gruppe, die äußere Gruppe oder Raumgruppe der Kugellage. Da sich die Kugellage infolge der geforderten Endlichkeit der Dichte nicht zwischen zwei parallele Ebenen endlichen Abstandes einschließen läßt, besitzt diese Gruppe endliche Fundamentalbereiche, also drei unabhängige Translationen; sie ist also eine der 230 Schoenflieschen Raumgruppen.

(Die sechs in Fig. 1 wiedergegebenen Kreislagen haben dieselbe äußere Gruppe, nämlich O_{6v}^I .)

Die Gruppe derjenigen Decktransformationen, die in einer gegebenen Kugellage eine beliebige, aber feste Kugel in sich selbst überführen, heiße innere Gruppe der Kugellage. Sie stimmt gruppentheoretisch überein mit der Symmetriebedingung jedes einzelnen Kugelmittelpunktes.

Die im Kristallraum möglichen Decktransformationen lassen sich in folgender Weise in 15 Typen einteilen — wodurch der Begriff „Typ“ erklärt wird —: 1. Identität; 2. Translation; 3. zwei-, 4. drei-, 5. vier-, 6. sechszählige Drehung; 7. zwei-, 8. drei-, 9. vier-, 10. sechszählige Schraubung; 11. Inversion; 12. vier-, 13. sechszählige Drehspiegelung; 14. Spiegelung; 15. Gleitspiegelung. Zwei Decktransformationen, die demselben dieser 15 Typen angehören, werden typgleich genannt. Symmetrieelemente sollen typgleich heißen, wenn sie zu typgleichen Decktransformationen gehören.

(Die Kreislagen der Fig. 1a, c, d, e, f haben innere Gruppen von der Ordnung 2; die Elemente der inneren Gruppe sind jedesmal die Identität und eine Spiegelung, sind also typgleich. Bei Fig. 1d hat die innere Gruppe die Ordnung 4.)

Zwei räumliche Diskontinua Δ und Δ' mögen dieselbe Schoenfliesche Raumgruppe besitzen. Dann kann man Δ derart affin auf Δ' abbilden, daß jedes Symmetrieelement von Δ in ein typgleiches von Δ' übergeht, und daß jedes Symmetrieelement von Δ' aus einem ihm typgleichen von Δ erzeugt wird. Zwei typgleiche Symmetrieelemente, die in dieser Weise affin aufeinander abbildbar sind, werden gleichorientiert genannt.

Zwei Kugellagen mit gleicher Raumgruppe mögen innere Gruppen gleicher Ordnung besitzen. In jeder von ihnen sei eine beliebige Kugel markiert mitsamt den Symmetrieelementen, die zur Symmetriebedingung ihres Mittelpunktes gehören. Wenn sich die (soeben als existent festgestellte) affine Abbildung der Diskontinua aufeinander derart finden läßt, daß sie jedes Symmetrieelement der einen inneren Gruppe in ein gleichorientiertes der anderen inneren Gruppe überführt, so sollen die inneren Gruppen typgleich heißen.

(Die in den Fig. 1a und 1c zu den inneren Gruppen gehörigen Spiegelachsen sind also verschieden orientiert. Gleichorientiert sind dagegen die Spiegelachsen der inneren Gruppen in den Fig. 1a und 1d. Demnach sind die inneren Gruppen in den Fig. 1a, d, e, f untereinander von gleichem Typ, der von dem der Fig. 1c verschieden ist.)

Die Mittelpunkte der Kugeln einer Kugellage werden K -Punkte, die Mittelpunkte der Kreise einer Kreislage werden M -Punkte genannt.

Wenn die K -Punkte zweier Kugellagen mit gleichen äußeren und typgleichen inneren Gruppen ein Gitter ohne Freiheitsgrad bilden¹⁾, so läßt sich möglicherweise die oben beschriebene affine Abbildung der Kugellagen aufeinander derart ausüben, daß sie die K -Punkte der einen Kugellage genau auf die der anderen abbildet. — Wenn das Gitter noch Freiheitsgrade besitzt, so läßt sich möglicherweise die Deckung der K -Punkte nachträglich durch eine stetige Verschiebung der K -Punkte gegenüber dem (jetzt festgehaltenen) System der Symmetrieelemente herbeiführen. Eine solche stetige Ortsveränderung der K -Punkte heiße innere Verschiebung der Kugellage, wenn längs des abgeschlossenen von einem K -Punkt zurückgelegten Weges der Typ der inneren Gruppe gewahrt und der gegenseitige Abstand zweier K -Punkte oberhalb einer endlichen Schranke bleibt.

Zwei in ihren äußeren Gruppen und im Typ der inneren Gruppe übereinstimmende Kugellagen, deren K -Punkte durch eine affine Abbildung der Symmetrieelementensysteme — nötigenfalls nebst nachfolgender innerer Verschiebung — miteinander zur Deckung gebracht werden können, werden artgleich genannt; sie gehören zur selben Art; artgleiche Kugellagen bestimmen eine Kugellagenart. (Somit sind die Kreislagen von Fig. 1a und 1d artverschieden, die von Fig. 1a e und f jedoch artgleich.) Nennt man die aus Affinität und innerer Verschiebung zusammengesetzte Abbildung eine \mathfrak{R} -Abbildung, so erfüllen alle \mathfrak{R} -Abbildungen einer Kugellagenart eine Gruppe.

Die Berührung zwischen Kugeln wird nun einbezogen. In den artgleichen Kugellagen K und K' mögen die Kugeln k_0 bzw. k'_0 gelegen sein. Die Kugeln, welche k_0 berühren, mögen k_μ ($\mu = 1, \dots, m$) genannt werden; entsprechend berühre k'_0 die Kugeln k'_ν ($\nu = 1, \dots, n$). m und n dürfen Null sein. Wenn eine \mathfrak{R} -Abbildung $K \rightarrow K'$ so gewählt werden kann, daß dabei die Kugelgesamtheit $\{k_\mu\}$ ($\mu = 0, 1, \dots, m$) in die Kugelgesamtheit $\{k'_\nu\}$ ($\nu = 0, 1, \dots, n$) übergeht, so heißen die Kugellagen K und K' gleichwertig.

(Die Kreislagen der Fig. 1a und 1f sind einander gleichwertig, obwohl nicht geometrisch ähnlich.)

Das Zerfallverbot für Kugellagen lautet: In der (betrachteten) Kugellage gibt es für die Mittelpunkte zweier beliebiger Kugeln einen sie verbindenden Weg, der ganz innerhalb des abgeschlossenen von Kugeln eingenommenen Raumes verläuft.

Eine Kugellage heißt (homogene) Kugelpackung, wenn sie dem Zerfallverbot genügt.

(Die Fig. 1b und 1d stellen also Kreispackungen dar.)

Ziel dieser Arbeit ist es, für die Auffindung aller homogenen Kugelpackungen mit nicht kubischer Raumgruppe ein Verfahren anzugeben und von ihm zu beweisen, daß es erschöpfend ist. Das Verfahren soll überdies für praktische Verwendung brauchbar gemacht werden.

1) D. h., wenn es nicht mehr als einen Punkt gibt, der gegenüber sämtlichen Elementen der Symmetriebedingung eines K -Punktes der Kugellage fest bleibt (und dann ist der K -Punkt selber dieser Punkt). Dies ist z. B. bei der Kreislage der Fig. 1d der Fall.

3. Zerfällung von Kugellagen in ebene Kugelschichten.

In jeder Schoenflieschen Raumgruppe, die nicht zum kubischen Kristallsystem gehört, gibt es eine Richtung, die bei Ausübung der Gruppenoperationen nur in sich selbst oder in ihre Gegenrichtung übergeführt wird.

In den Gruppen des triklinen Systems hat jede beliebige Richtung diese Invarianzeigenschaft. In den Gruppen des monoklinen Systems besitzen diese Eigenschaft die Richtungen senkrecht und parallel zu den Achsen bzw. zu den Symmetrieebenen. In den Gruppen des rhombischen Systems gibt es drei derart ausgezeichnete Richtungen, parallel zu den Achsen und senkrecht zu den Symmetrieebenen. In den Gruppen mit drei-, vier- bzw. sechszähligen Achsen ist nur noch eine solche Richtung vorhanden, nämlich parallel zu den Achsen von höherer Zähligkeit als 2. In jeder nicht kubischen und nicht triklinen Raumgruppe werde eine dieser Richtungen, die durch die Decktransformationen der Gruppe parallel zu sich selbst oder zu ihrer Gegenrichtung abgebildet werden, als Hauptrichtung festgesetzt.

Die Festsetzung der Hauptrichtung ist demnach in den Gruppen des tetragonalen, des trigonalen und des hexagonalen Systems eindeutig. In den Gruppen des rhombischen Systems hat man zwischen drei Richtungen die Wahl; bei den Gruppen der Klasse C_{2v} (Hemimorphie) wählt man sie zweckmäßig parallel den Achsen; bei den Gruppen der Klasse V_h (Holoedrie) wählt man sie, falls reine Spiegelebenen da sind, zweckmäßig senkrecht zu einer von ihnen. In den Gruppen des monoklinen Systems sei die Richtung parallel den Achsen bzw. senkrecht zu den Symmetrieebenen als Hauptrichtung definiert.

Für die Gruppen des triklinen Systems unterbleibt die Definition einer Hauptrichtung.

Eine zur Hauptrichtung einer Raumgruppe senkrechte Ebene heiße Hauptebene der Gruppe. Nach Festsetzung der Hauptrichtung gibt es also ∞^1 Hauptebenen in einer Raumgruppe.

Es wird nun von folgendem Satz Gebrauch gemacht, der für affine Abbildungen in Räumen beliebiger Dimension gilt¹⁾: Im R^n sei eine Gruppe affiner Abbildungen gegeben, die n unabhängige Translationen besitzt. Der Gruppe gehöre eine Abbildung \mathfrak{A} an; es gebe eine ganze Zahl λ derart, daß für den rotativen Bestandteil \mathfrak{A}_r von \mathfrak{A} die Gleichung $\mathfrak{A}_r^\lambda = \mathfrak{I}$ (\mathfrak{I} = Identität) besteht; der Fixraum²⁾ von \mathfrak{A}_r sei k -dimensional und heiße Φ . Dann

1) Auf den Beweis sei hier verzichtet; er erfolgt mittels Vektorrechnung unter Heranziehung von Matrizen ohne Schwierigkeit.

2) „Fixraum“ in diesem Sinne ist der Raum, der von den Fixpunkten der Abbildung \mathfrak{A}_r erfüllt wird. Gegenüber \mathfrak{A} bleibt er als Ganzes fest.

gibt es in der Gruppe n unabhängige Translationen, von denen k parallel zu Φ und $n - k$ orthogonal zu Φ gerichtet sind¹⁾.

Die Voraussetzungen des Satzes, nämlich die Existenz von n unabhängigen Translationen sowie die Gültigkeit der Beziehung $\mathcal{A}_\lambda = \mathcal{S}$ für ein ganzzahliges λ , treffen zu für die in Kristallebene und Kristallraum vorkommenden Gruppen von Decktransformationen. Man kann den Satz also spezialisieren:

Ist in Ebene bzw. Raum eine kristallographische Decktransformationsgruppe gegeben, und ist s das Symmetrieelement²⁾ einer ihrer Abbildungen, so gibt es zwei bzw. drei unabhängige Translationen derart, daß jede von ihnen entweder parallel oder senkrecht zu s verläuft.

Für Drehspiegelungen darf hierbei als Symmetrieelement die Achse oder die Ebene angesehen werden. Translationen besitzen als Symmetrieelement die ganze Ebene bzw. den ganzen Raum.

Es folgt: *In jeder Raumgruppe, die nicht zum kubischen und nicht zum triklinen System gehört, gibt es nach Festsetzung einer Hauptrichtung drei unabhängige Translationen so, daß eine von ihnen parallel der Hauptrichtung und die beiden anderen senkrecht dazu gerichtet sind.*

Ist eine Kugellage gegeben, deren äußere Gruppe nicht kubisch und nicht triklin ist, und geht die Hauptebene α durch den Mittelpunkt der Kugel a , so liegen, da parallel zu α zwei unabhängige Translationen existieren, in α unendlich viele K -Punkte der Kugellage. Die Gesamtheit der Kugeln, deren Mittelpunkte in der Hauptebene α gelegen sind, hat also zweidimensional unendliche Erstreckung. Sie heiße eine Kugelschicht; eine mit K -Punkten belegte Hauptebene heiße Schichtebene. Jede Kugel einer Kugellage von nicht kubischer und nicht trikliner Raumgruppe gehört einer Schicht an und besitzt eine Schichtebene; z. B. ist α die Schichtebene von a . Es wird sich später (S. 39f.) herausstellen, daß die Schichtebenen einer Kugellage nicht beliebig dicht liegen können.

Eine Kugellage, deren Raumgruppe nicht dem kubischen oder dem triklinen System angehört, kann nach dem Vorstehenden also in ebene Schichten zerfällt werden. Auch die Kugellagen mit trikliner Raumgruppe lassen eine solche Zerfällung zu, nur existiert senkrecht zu den entstehenden Schichtebenen im allgemeinen keine Translation. Die Zerfällung einer Kugellage mit trikliner Raumgruppe werde stets so vorgenommen, daß

1) Über Räume beliebiger Dimension und Abbildungen in ihnen vgl. O. Schreier und E. Spärner (8).

2) Gleichbedeutend mit dem „Fixraum“ des Satzes in der ursprünglichen Fassung.

die beiden kürzesten Translationen¹⁾ die Schichtebenen aufspannen; das hat die Folge, daß Berührradien vorzugsweise in den Schichtebenen liegen. Näheres bringt Abschnitt 6. Also darf nun auch von Hauptebenen (wenn auch nicht von einer Hauptrichtung) bei den Gruppen des triklinen Systems gesprochen werden.

Nach allem Gesagten leuchtet nun der Name »geschichtete Kugellage« für eine Kugellage mit nicht kubischer Raumgruppe ein. Eine Raumgruppe, die nicht dem kubischen System angehört, werde auch geschichtet genannt.

4. Die Hauptebengruppe einer Raumgruppe.

In einem Raum mit der nicht kubischen Raumgruppe \mathcal{G} sei γ_0 eine Hauptebene in allgemeiner Lage, d. h. sie soll nicht unter Umkehr ihrer Normalenrichtung auf sich selbst abgebildet werden können²⁾. In γ_0 darf also kein Symmetrieelement liegen. Diejenigen Decktransformationen der Gruppe \mathcal{G} , die γ_0 in sich selbst überführen, seien mit H bezeichnet; sie erfüllen eine Gruppe \mathfrak{H} , welche Untergruppe von \mathcal{G} ist. \mathfrak{H} umfaßt die beiden unabhängigen Translationen, die (vgl. die Ausführungen des vorigen Abschnittes) parallel zu den Hauptebenen existieren. Da überdies jedes H dieselbe Ebene, nämlich γ_0 , fest läßt, ist \mathfrak{H} eine der 17 von Pólya und Niggli aufgestellten Ebenengruppen (Flächensymmetrien des ebenen Diskontinuums)³⁾.

Außer H transformiert auch $G^{-1}HG$, wobei G ein beliebiges Element von \mathcal{G} bedeute, die Hauptebene γ_0 in sich, gehört also \mathfrak{H} an. Mithin ist \mathfrak{H} Normalteiler von \mathcal{G} . Die H lassen nicht nur γ_0 , sondern jede Hauptebene als Ganzes fest; \mathfrak{H} ist also durch die Raumgruppe und die gewählte Hauptrichtung — unabhängig von γ_0 — eindeutig bestimmt. \mathfrak{H} werde die Hauptebengruppe von \mathcal{G} genannt.

Von der in allgemeiner Lage befindlichen Schichtebene γ_0 ausgehend seien alle Schichtebenen numeriert als $\gamma_1, \gamma_2, \dots$ nach der einen und als $\gamma_{-1}, \gamma_{-2}, \dots$ nach der anderen Seite hin⁴⁾, so daß zwischen γ_k und γ_{k+1} (k beliebig ganzzahlig) keine Schichtebene mehr liegt. Es werden nun Decktransformationen betrachtet, welche die Schichtebenen ineinander überführen.

1) Werden alle Translationen T_i der Gruppe so numeriert, daß für ihre Verschiebestrecken t_i gilt $t_1 \leq t_2 \leq t_3 \leq \dots$ in inf., so sind als „kürzeste“ Translationen T_1 und T_2 aufzufassen.

2) Für die Existenz einer solchen Hauptebene sorgt die Diskontinuität des Kristallraumes, s. auch S. 39f.

3) G. Pólya (7) und P. Niggli (5).

4) Die Möglichkeit einer Numerierung setzt Abzählbarkeit voraus, aber diese ergibt sich S. 39f.

Eine Abbildung $\gamma_0 \rightarrow \gamma_1$ transformiert γ_1 entweder in γ_2 oder in γ_0 . Wenn $\gamma_0 \rightarrow \gamma_1 = \gamma_1 \rightarrow \gamma_2$, so geht zugleich γ_2 in γ_3 über usw., allgemein γ_k in γ_{k+1} , und die Schichtebenen liegen äquidistant. Es gibt dann in \mathcal{G} keine Abbildung, welche die Hauptrichtung in ihre Gegenrichtung transformiert. Eine Kugellage mit äquidistanten Schichtebenen, die nicht unter Normalenumkehr in sich selbst übergehen können, möge einfach-geschichtet genannt werden (Schema Fig. 2a). — Im anderen Fall ist $\gamma_0 \rightarrow \gamma_1 = \gamma_1 \rightarrow \gamma_0$; die Mittelparallelebene des Paares (γ_0, γ_1) bleibt als Ganzes fest, die Normalenrichtung von γ_1 ist derjenigen von γ_0 entgegengesetzt. Über $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ muß nun eigens verfügt werden. $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ kann aber die Normalenrichtung nicht wahren. (Denn sonst wäre $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ mit $\gamma_0 \rightarrow \gamma_1$ identisch, woraus sich ergäbe, daß $\gamma_0 \rightarrow \gamma_1$ sowohl unter Wahrung als unter Umkehr der Normalenrichtung vor sich gehen könnte, und dann gäbe es eine Abbildung $\gamma_0 \rightarrow \gamma_0$, welche die Normalenrichtung umkehrte, entgegen der Voraussetzung, daß γ_0 allgemeine Lage habe.) Da also auch $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ die Normalenrichtung umkehrt, muß $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2 = \gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ sein, und $\gamma_0 \rightarrow \gamma_2$ wahrt die Normalenrichtung. Die Schichtebenen mit gerader Nummer liegen also untereinander äquidistant, und ebenso die mit ungerader Nummer. Eine Kugellage, bei der jede Schichtebene in ihre beiden Nachbarschichtebenen nur unter Umkehr der Normalenrichtung übergehen kann, werde doppelt-geschichtet genannt (Schema Fig. 2b).

Man kann \mathcal{G} in Nebenklassen nach \mathfrak{H} zerlegen, $\mathcal{G} = \mathfrak{H} + \mathfrak{H}G_1 + \mathfrak{H}G_2 + \dots + \mathfrak{H}G_n + \dots$, und zwar auf folgende Weise.

Eine einfach-geschichtete Kugellage sei gegeben; A bezeichne eine der Abbildungen $\gamma_0 \rightarrow \gamma_1$ ¹⁾. Ist \mathfrak{H} die Hauptebengruppe, so lassen sich aus A und den H nun sämtliche Operationen der Raumgruppe erzeugen; durch Adjunktion eines Elementes A , das eine Schichtebene in ihre Nachbarschichtebene überführt, entsteht aus \mathfrak{H} die Raumgruppe: $\mathcal{G} = \mathfrak{H} + \mathfrak{H}A + \mathfrak{H}A^{-1} + \mathfrak{H}A^2 + \mathfrak{H}A^{-2} + \dots$

Es liege jetzt eine doppelt-geschichtete Kugellage vor; A sei eine Abbildung $\gamma_0 \rightarrow \gamma_2$. Durch A und seine positiven und negativen Potenzen geht dann γ_0 in die Schichtebenen gerader Nummer über. Die aus \mathfrak{H} durch Adjunktion von A entstehende Raumgruppe ist für \mathcal{G} also eine Untergruppe vom Index 2. Man gewinnt aus ihr die volle Raumgruppe durch Adjunktion eines weiteren Elementes C , das die Abbildung einer geradzahlig benummerten Schichtebene in eine ungeradzahlig benummerte bewirkt. \mathcal{G} läßt sich also darstellen: $\mathcal{G} = \mathfrak{H} + \mathfrak{H}C + \mathfrak{H}A + \mathfrak{H}AC + \mathfrak{H}A^{-1} + \mathfrak{H}A^{-1}C + \mathfrak{H}A^2 + \mathfrak{H}A^2C + \mathfrak{H}A^{-2} + \mathfrak{H}A^{-2}C + \dots$

Diese Überlegungen lassen sich zu einer systematischen Herleitung aller geschichteten Raumgruppen sowie der zweidimensionalen Raumgruppen²⁾ ausbauen.

Man erkennt: Die Faktorgruppe \mathcal{G}/\mathfrak{H} ist entweder eine freie zyklische Gruppe, oder sie ist eine Diedergruppe, die eine freie zyklische Untergruppe vom Index 2 besitzt.

1) Auch HA und AH leisten dann die Abbildung $\gamma_0 \rightarrow \gamma_1$. 2) Vgl. L. Weber (11).

Zu unmittelbarer Veranschaulichung der Faktorgruppe gelangt man, wenn man den Raum orthogonal auf eine zur Haupttrichtung parallele Gerade projiziert; Fig. 2 gibt dies schematisch wieder. Jede Schichtebene liefert dabei einen Punkt. Den Decktransformationen aus \mathcal{G} entsprechen Abbildungen der Geraden auf sich; allen H ist auf der Geraden die Identität zugeordnet. Also ist \mathcal{G}/\mathfrak{H} holodrisch isomorph einer der beiden Geradengruppen.

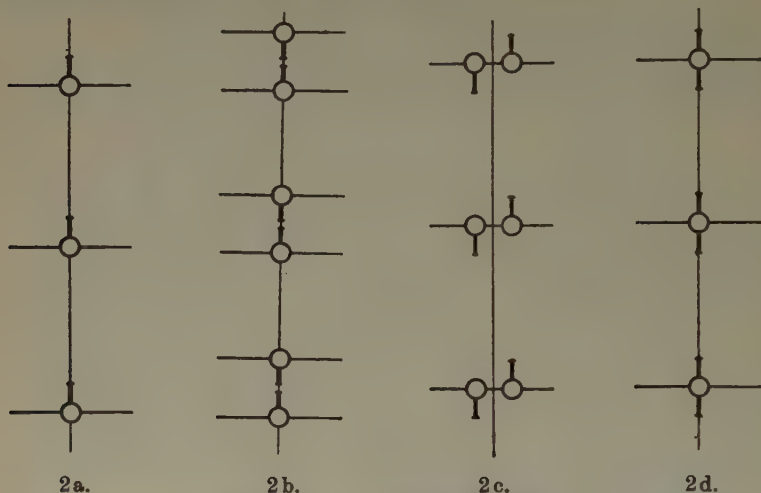


Fig. 2. Schematische Darstellung der Schichtungsformen: a) einfache, b) und c) doppelte, d) symmetrische Schichtung.

Kugellagen, bei denen eine Schichtebene γ_0 unter Umkehr ihrer Normalenrichtung auf sich selbst abgebildet werden kann, wurden bisher beiseite gelassen. Sie stellen, was ihre Raumgruppe betrifft, einen Sonderfall von Doppelschichtung dar; die oben eingeführte Abbildung kann so gewählt werden, daß sie $\gamma_0 \rightarrow \gamma_0$ unter Normalenumkehr leistet. Wenn weder C noch eine der Abbildungen HC eine Kugel von γ_0 in sich selbst transformiert, so lassen sich die Kugeln der Schicht γ_0 in zwei Gattungen trennen derart, daß die Operationen von \mathfrak{H} jede Gattung in sich selbst abbilden. Dann kann man die beiden Gattungen als zu zwei Schichtebenen gehörig ansehen, die sich hier zufällig decken; »man kann die Schichtebenen auseinanderziehen«; die Kugellage ist doppelt-geschichtet mit paarweise zusammenfallenden Schichtebenen (Schema Fig. 2c). — Anders liegt der Fall, wo in γ_0 eine Kugel liegt, die vermöge C auf sich selbst abgebildet wird. Dann gibt es für jede Kugel von γ_0 eine Decktransformation, die sie unter Umkehr der Normalenrichtung von γ_0 in sich überführt, und jede Decktransformation einer Kugel von γ_0 in eine andere von γ_0 ist sowohl normalenerhaltend als auch normalenumkehrend möglich. Die Kugeln lassen sich

nicht, wie oben, in zwei Gattungen aufteilen, und die beiden zu γ_0 vereinigten Schichtebenen »können« nicht auseinandergezogen werden. Die Kugellage werde symmetrisch-geschichtet genannt (Schema Fig. 2d).

Hauptergebnis der bisherigen Betrachtungen ist: Kugeln derselben Schicht gehen ineinander durch Decktransformationen über, welche eine Ebenengruppe (die »Hauptebnengruppe«) bilden und jede Schicht der Kugellage in sich selbst überführen.

Werden die in einer Schichtebene gelegenen K -Punkte mit genügend kleinen Kreisen umgeben, so entsteht infolge der Existenz der Ebenengruppe \mathfrak{S} eine Kreislage. Für alle Schichtebenen einer Kugellage sind diese Kreislagen gleich¹⁾. Die Hauptebnengruppe leistet die Decktransformation jedes Kreises in jeden anderen (wobei übrigens die Kreislage als

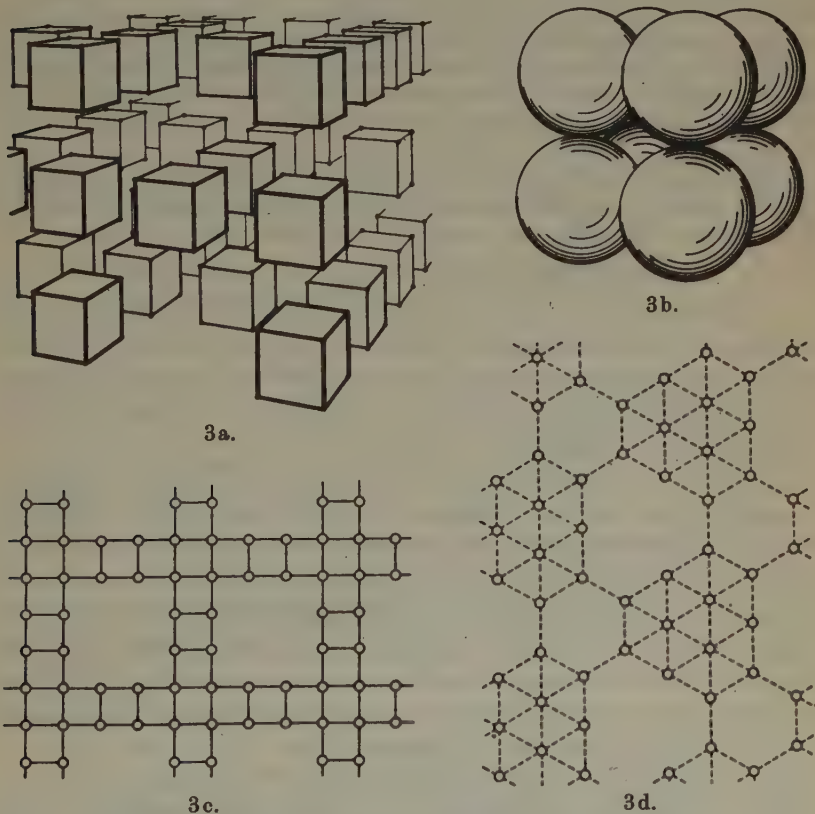


Fig. 3. Zum Beispiel einer kubischen Kugelpackung.

1) Sie sind identisch mit der Einsichtprojektion (s. S. 40).

solche noch zusätzliche, nicht in \mathfrak{S} vorkommende Decktransformationen besitzen kann).

Die Kreislagen, das wichtigste Hilfsmittel bei der Herleitung der geschichteten Kugellagen, treten hiermit in Erscheinung.

Bei Kugellagen mit kubischer Raumgruppe ist die Heranziehung der Kreislagen nicht allgemein möglich, wie man sich an Fig. 3a—d verdeutlichen möge.

Es wird eine Kugelpackung des kubischen Systems dadurch erzeugt, daß man in dem in Fig. 3a gezeichneten System von Würfeln um alle Würfecken Kugeln beschreibt, deren Halbmesser gleich der halben Würfelkantenlänge sind. (Ein Punkt (x, y, z) tritt als K -Punkt auf, wenn seine Koordinaten ungeradzahlig Vielfache von $\frac{1}{2}$ sind, und wenn außerdem mindestens eine und höchstens zwei von den sechs Größen $x + \frac{1}{2}$, $x - \frac{1}{2}$, $y + \frac{1}{2}$, $y - \frac{1}{2}$, $z + \frac{1}{2}$, $z - \frac{1}{2}$ ganze Zahlen sind.) Fig. 3b stellt das Kugelgebilde dar, das an Stelle jedes der in Fig. 3a gezeichneten Würfel tritt. Es entsteht eine zur Raumgruppe \mathcal{O}_h^6 gehörige Kugelpackung von der Koordinationszahl 5.

Fig. 3c zeigt einen ebenen Schnitt senkrecht zu einer Tetragyre; Fig. 3d zeigt dasselbe senkrecht zu einer Trigyre; in beiden Fällen entsteht keine Kreislage. Legt man senkrecht zu einer Digyre einen ebenen Schnitt, so nimmt das Bild eine von drei möglichen Formen an, von denen nur zwei Kreislagen sind. (Alle Schnitte durch K -Punkte gelegt.)

In den Fig. 3c und 3d sind nur die Mittelpunkte der Schnittkreise (als Nullenkreise) eingezeichnet. Berührhalbmesser sind durch ausgezogene Striche dargestellt.

5. Herleitung der artverschiedenen Kugellagen.

Nachdem nun über den Aufbau der nicht kubischen Raumgruppen aus ebenen, kreislageartigen Kugelschichten das Notwendige gesagt ist, wird zu den Kugellagen selbst übergegangen: ein für alle 230 Raumgruppen gangbarer Weg zur vollständigen Ermittlung der artverschiedenen Kugellagen wird mitgeteilt.

Man betrachte alle Raumgruppen nacheinander. In einer vorgelegten Raumgruppe suche man diejenigen verschiedenorientierten Symmetrieelemente auf, die als Elemente innerer Gruppen auftreten können, nämlich alle die, welche wenigstens einen Punkt fest lassen, also: Inversionszentren, Drehachsen und Drehspiegelachsen, Spiegelebenen und endlich, als Symmetrieelement der Identität, den ganzen Raum. Es müssen alle Typen innerer Gruppen für die gegebene Raumgruppe festgestellt werden, und für jeden Typ diejenigen Kugellagen, die ihn besitzen und nicht durch eine \mathfrak{R} -Abbildung¹⁾ auseinander erzeugbar sind.

Die hierbei notwendige Betrachtung der Möglichkeit innerer Verschiebung (die ja mit der \mathfrak{R} -Abbildung im allgemeinen verknüpft ist) kann man in den meisten Fällen unterlassen, wie sich gleich zeigen wird. —

1) Definition S. 27.

Innere Verschiebung ist überhaupt nur möglich, wenn die Elemente der inneren Gruppe mehr als einen Punkt fest lassen. Lassen sie eine Gerade oder eine Ebene fest, so kann der K -Punkt, zu dessen Symmetriebedingung sie gehören, bei der inneren Verschiebung innerhalb dieses festbleibenden Gebildes wandern; ist die innere Gruppe C_1 , so hat die innere Verschiebung drei Freiheitsgrade.

Zuerst mögen die Kugellagen behandelt werden, deren innere Gruppe C_1 ist. Man denke also einen beliebigen, nicht auf einem fixpunkthaltigen Symmetrieelement gelegenen K -Punkt und alle ihm bezüglich der Raumgruppe äquivalenten Punkte in Bewegung gesetzt. Die Definition der inneren Verschiebung gestattet für die Wanderung jeden Weg, längs dessen die innere Gruppe erhalten bleibt; im vorliegenden Fall darf also der Weg kein fixpunkthaltiges Symmetrieelement treffen, da an einem solchen Treffpunkt so viele Kugeln miteinander verschmelzen müßten, wie die Ordnung der Symmetriebedingung dieses Treffpunktes angibt. Wenn die Raumgruppe keine reine Spiegelebene besitzt, so steht der inneren Verschiebung für unseren K -Punkt keinerlei Hindernis im Weg, da um Achsen und Inversionszentren herumgegangen werden kann. Wenn Spiegelebenen vorhanden sind, so unterteilen sie den Raum in endliche oder unendliche Gebiete. Ein K -Punkt kann jetzt nur noch innerhalb seines so abgegrenzten Gebietes wandern. Da die Grenzen aber Spiegelebenen sind, liegt in jedem Gebiet mindestens eine Kugel; durch die Begrenzung der Freizügigkeit des K -Punktes geht nichts verloren. Anders gesagt: Wie man den ersten K -Punkt gewählt hat, ist gleichgültig; alle Kugellagen mit der inneren Gruppe C_1 lassen sich aus einer einzigen durch eine \mathfrak{R} -Abbildung erzeugen. Also gilt der Satz:

In jeder Raumgruppe gibt es höchstens eine Kugellagenart, deren innere Gruppe die Ordnung 1 besitzt.

Nun zu den typverschiedenen inneren Gruppen, welche eine innere Verschiebung auf einer Ebene zulassen. (Eine solche innere Gruppe hat die Ordnung 2; sie enthält außer der Identität nur eine Spiegelung.) Eine Behinderung bei der Verschiebung tritt ein, wenn man sich einer in der Symmetrieebene liegenden Achse nähert. Gibt es um die Achse eine zweizählige Drehung (d. h. ist die Achse Digyre, Tetragyre oder Hexagyre), so wird die der Verschiebung zur Verfügung stehende Ebene von einer anderen Spiegelebene senkrecht geschnitten; die Achse wirkt innerhalb der Verschiebungsebene als Spiegelgerade und unterteilt, zusammen mit den ihr gleichwertigen in der Ebene liegenden Achsen, die Ebene in Gebiete, deren jedes einen K -Punkt enthält, so daß kein Bedürfnis besteht, über eine solche Achse hinüber zu verschieben. Anders bei Achsen ohne gerade Zähligkeit (also bei Trigynen). Sie sind für die Ebene der inneren Verschiebung keine Spiegelgeraden, und es ist für einen K -Punkt nicht gleichgültig, ob man ihn diesseits oder jenseits einer solchen Achse gewählt hat.

Ein Beispiel (Fig. 4) möge dies veranschaulichen: Eine Schichtebene einer Kugellage der Raumgruppe \mathfrak{D}_{6h}^1 mit der inneren Gruppe C_6 (doppelt-geschichtet) ist aufgezeichnet. Liegen die K -Punkte an den mit Sternen bezeichneten Stellen, so können sie nicht durch innere Verschiebung in die mit schraffierten Kreisen bezeichnete Lage gebracht werden, obwohl beide Lagen innere Gruppen gleichen Typs aufweisen.

Es folgt die Untersuchung der inneren Gruppen, die eine Gerade fest lassen (die dann Drehachse ist), längs welcher die innere Verschiebung stattfinden kann. Hindernisse treten der Verschiebung nur entgegen, wenn die Gerade von einer Drehachse oder einer Spiegelebene geschnitten wird. Ist sie als Drehachse geradzählig, und wird sie schräg geschnitten, so gibt es ein weiteres Symmetrieelement — Spiegelebene oder Drehachse —, von dem sie senkrecht geschnitten wird; ist sie als Drehachse dreizählig, so kann sie, da parallel der Hauptrichtung verlaufend, nur senkrecht geschnitten werden. Es zeigt sich: Wird die Verschiebe Gerade von einer Drehachse gerader Zähligkeit oder von einer Spiegelebene senkrecht getroffen, oder liegt auf ihr ein Drehspiegelzentrum, so wirkt dieser Schnittpunkt für die Gerade als Spiegelungspunkt; derartige Punkte unterteilen die Gerade in Strecken, deren jede

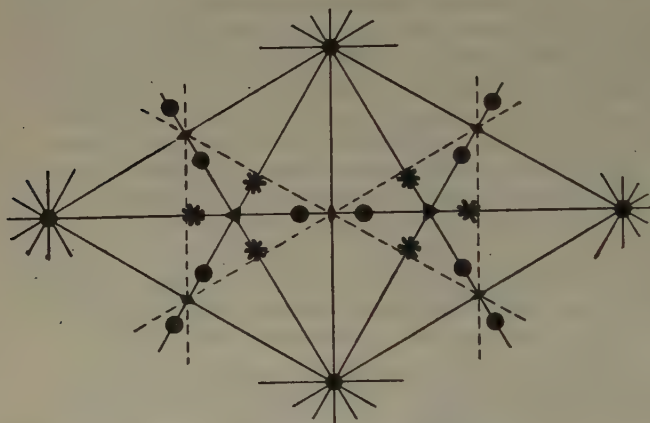


Fig. 4. Zur inneren Verschiebung.

einen K -Punkt enthält; die für die innere Verschiebung bestehende Behinderung zieht also keine Einbuße nach sich. Doch stellen Schnitte der Verschiebungsgeraden mit Achsen ohne gerade Zähligkeit wesentliche Hindernisse dar, weil derartige Schnittpunkte für die Gerade nicht spiegelnd wirken.

Bei inneren Gruppen, die den K -Punkten keinen Freiheitsgrad lassen, erübrigt sich die Frage nach der \mathfrak{R} -Abbildung.

Aus dem Gesagten folgt, daß man die innere Verschiebung nur dann einzubeziehen braucht, wenn eine Raumgruppe mit dreizähligen Achsen vorliegt. Oder, mit anderen Worten:

Zwei Kugellagen von gleicher äußerer Gruppe sind, wenn die äußere Gruppe keine dreizählige Drehachse aufweist, dann schon artgleich, wenn ihre inneren Gruppen nur typgleich sind.

Es mag scheinen, als sei die Anzahl der Kugellagearten beträchtlich. Doch ist der Fall häufig, daß eine Kugellage infolge der durch die äußere Gruppe ihr aufgezwungenen Metrik mehr Decktransformationen ermöglicht, als der zugrundegelegten äußeren (und inneren) Gruppe zukommen; sie

gehört dann zu einer anderen Raumgruppe. (Ihren Grund hat diese Erscheinung in der Kugelsymmetrie der »Bausteine« — der Kugeln —.) Die zu den Gruppen der Hemimorphien gehörenden Kugellagen lassen oft Spiegelungen an den Schichtebenen zu, so daß aus einer einfach-geschichteten Kugellage einer Hemimorphie eine symmetrisch-geschichtete der Holodrie entsteht.

Die Aufzählung der Kugellagearten ist erschöpfend möglich. Denn: Die Zahl der Raumgruppen ist endlich. In jeder Raumgruppe existieren nur endlich viele typverschiedene und verschiedenorientierte Symmetrielemente, die infolgedessen nur zu endlich vielen typverschiedenen inneren Gruppen kombiniert werden können. Parallel zur Ebene oder Geraden der inneren Verschiebung gibt es nach dem Satz S. 29 Translationen; diese und die Diskontinuität der Raumerfüllung bewirken, daß die für die innere Verschiebung zur Verfügung stehende Gerade oder Ebene nur endlich viele Teilbereiche haben kann, die trotz typgleicher innerer Gruppen artverschiedene Kugellagen liefern. Das mitgeteilte Verfahren leistet also die Erfassung aller Kugellagearten.

Die „Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“ (2), wo die vorkommenden Typen innerer Gruppen tabellarisch zusammengestellt sind, bieten für die Praxis eine Hilfe.

6. Weiterführung des Verfahrens für das triklin System.

In diesem Abschnitt wird die Frage behandelt: Wie gelangt man zu den verschiedenwertigen Kugellagen des triklinen Kristallsystems? — Damit wird das triklin System abgetan; die meisten Betrachtungen der späteren Abschnitte treffen ohnehin für triklin Kugellagen nicht zu.

Man stellt zunächst fest, daß die Gruppe der Hemiedrie, \mathcal{C}_1^1 , keine Kugellagenart liefert. Denn die K -Punkte, die gemäß der Symmetrie \mathcal{C}_1^1 angeordnet sind, bilden ein Translationsgitter, für das sich sofort \mathcal{C}_i^1 als äußere Gruppe einstellt. Das Translationsgitter gehört also als eine Art zu \mathcal{C}_i^1 ; seine innere Gruppe ist C_i . — Es steht für \mathcal{C}_i^1 nur noch eine andere innere Gruppe überhaupt zur Verfügung, nämlich C_1 , sie liefert eine zweite Art. \mathcal{C}_i^1 ist demnach äußere Gruppe in genau zwei Kugellagenarten, einer symmetrisch- und einer doppelt-geschichteten. Die Schnittfigur von Schichten und zugehörigen Schichtebenen stellt stets die Kreislagenart I_1^1 dar (9); die Möglichkeiten der Berührung von Kreisen sind bekannt, also auch die Möglichkeiten der Berührung zwischen den Kugeln derselben Schicht.

Wenn eine Schicht, z. B. γ_1 , als gegeben festliegt, so werden die symmetrisch-geschichteten Kugellagen durch Vorgabe eines einzigen weiteren

K -Punktes einer der beiden Nachbarschichten (etwa des Punktes K_0 der Schicht γ_0) völlig bestimmt. Die Möglichkeiten der Berührung von Kugeln verschiedener Schichten sind dieselben wie die von k_0 ¹⁾ mit den Kugeln von γ_1 : k_0 kann höchstens drei der γ_1 -Kugeln berühren; diese müssen einander benachbart liegen, und das Dreieck ihrer K -Punkte muß spitzwinklig sein. Die Berührungsmöglichkeiten sind nun leicht überschaubar.

Im doppelt-geschichteten Fall können zwischen Kugeln von γ_0 und von γ_2 keine Berührungen vorkommen. Denn die in den Schichtebenen gelegenen Translationsvektoren²⁾ sind kürzer als der kürzeste Vektor, der von γ_0 nach γ_2 führt, und ehe eine Berührung zwischen γ_0 und γ_2 vorkommen könnte, wäre der Zusammenhang innerhalb der Schichten netzartig. Man betrachte also die Schicht γ_1 und füge ihr die Schichten γ_0 und γ_2 an, ohne die beiden angefügten Schichten in Beziehung miteinander zu bringen. Die gegenseitige Lage von γ_0 und γ_2 zueinander definiert nachträglich eine Translation, welche die gesamte Kugellage festlegt. Die Möglichkeiten, an γ_1 die Kugeln k_0 und k_2 anzulegen, sind dieselben wie die im vorigen Absatz genannten. Kombination aller Berührungen führt zu allen Kugellagen, die von der gegebenen Art sind. Einige Kombinationen fallen aus, da sie monokline oder trigonale oder gar kubische Symmetrie herbeiführen.

Es finden sich insgesamt 46 verschiedenwertige triklone Kugellagen, darunter 21 Packungen.

7. Projektionen von Kugellagen.

Für die nicht triklinen geschichteten Raumgruppen fehlt noch die bei jeder Kugellagenart anzustellende Ermittlung der zu ihr gehörenden verschiedenwertigen Kugellagen. Wenn man am Schluß der konkret durchgeführten Aufsuchung diejenigen aussiebt, die dem Zerfallverbot nicht genügen, so behält man gerade die Kugelpackungen übrig.

Das hier angewandte Verfahren besteht in der Untersuchung von Projektionen der jeweils betrachteten Kugellage; das Projizieren geht orthogonal auf eine Hauptebene vor sich. (Aus diesem Grunde ist es für das triklone System nicht geeignet.) Folgende Überlegung wird vorausgeschickt.

Eine Schichtebene sei γ_k ; in ihr liege die Kugel b . Die beliebige, der Raumgruppe der vorgelegten Kugellage angehörende Abbildung B sei so beschaffen, daß sie b aus einer Kugel a erzeugt; a liege in der Schichtebene γ_i (wobei auch $i = k$ sein darf). Die Abbildung B läßt sich nun auf genau

1) k , sei die Kugel mit dem Mittelpunkt K .

2) Vgl. S. 30, Fußnote 1.

eine Weise zerlegen in zwei Komponenten B' und B'' , die selbst nicht zur Raumgruppe der Kugellage zu gehören brauchen und die folgende Eigenschaften besitzen: B' führt jede Hauptebene als Ganzes in sich selbst über; B'' läßt jede der Hauptrichtung parallele Gerade als Ganzes fest¹⁾. Das Produkt $B' B''$ ist, wie man leicht erkennt, kommutativ. Da B die Ebene γ_i in γ_k überführt, und da B' nur $\gamma_i \rightarrow \gamma_i$ und $\gamma_k \rightarrow \gamma_k$ bewirken kann, muß B'' die Abbildung $\gamma_i \rightarrow \gamma_k$ leisten. Deshalb ist B'' eine Translation parallel der Hauptrichtung, wenn B die Hauptnormalenrichtung wahrte, und B'' ist die Spiegelung an der Mittelparallelebene von γ_i und γ_k , wenn B die Hauptnormalenrichtung umkehrt. B' wahrte offenbar die Hauptnormalenrichtung.

Wenn die hiermit definierte Zerlegung einer Decktransformation mit sämtlichen Elementen einer Raumgruppe \mathcal{G} vorgenommen wird, so bilden die mit gleicher Bestrichung versehenen Komponenten unter sich je eine Gruppe, etwa \mathcal{G}' und \mathcal{G}'' ²⁾. \mathcal{G}' und \mathcal{G}'' besitzen wegen der Vertauschbarkeit und gegenseitigen Fremdheit ihrer Elemente ein direktes Produkt $\mathcal{G} = \mathcal{G}' \mathcal{G}''$. \mathcal{G} ist Untergruppe von \mathcal{G} . Die Gruppe \mathcal{G}' , deren Elemente alle Hauptebenen als Ganzes fest lassen, hat als Untergruppe die Hauptebengruppe \mathcal{H} der Raumgruppe \mathcal{G} .

Wenn man die Abbildung $a \rightarrow b$ in der beschriebenen Weise zerlegt, so wird dadurch gleichsam zunächst die Schicht γ_i parallel der Hauptrichtung in die Schicht γ_k »projiziert« und dann innerhalb der Schicht γ_k erst durch eine ebene Deckoperation weitertransformiert.

Der Begriff der »Projektion« einer Kugellage wird nun bestimmt.

Zwei Schichtebenen, die durch eine in der Raumgruppe enthaltene Translation parallel der Hauptrichtung auseinander erzeugbar sind, mögen orthogonal verwandt genannt werden. Die kürzeste Translation, welche orthogonal verwandte Schichten ineinander überführt, heiße Haupttranslation der Kugellage. Ist t ihre Verschiebestrecke, und greift man aus der Kugellage das Paket derjenigen Schichten heraus, deren K -Punkte zwischen zwei beliebigen, aber festen Hauptebenen — die nicht selbst Schichtebenen sein sollen — vom gegenseitigen Abstand t gelegen sind, so läßt sich durch wiederholte Haupttranslation aus diesen Schichten allein die ganze Kugellage erzeugen. — Die Anzahl der Schichten, die ein solches Paket bilden (oder: die Maximalzahl nicht orthogonal verwandter Schichten

1) Den Beweis für die Eindeutigkeit dieser Zerlegung liefert die Matrizenrechnung in elementarer Weise.

2) Sind nämlich $A = A' A''$ und $B = B' B''$ Elemente aus \mathcal{G} , so gilt wegen der Vertauschbarkeit der Faktoren in dem Produkt $A'' B'$ auch $AB = A' B' A'' B''$, so daß wegen der Eindeutigkeit der Zerlegung $G = G' G''$ folgt $(AB)' = A' B'$. Daß die übrigen Gruppenpostulate erfüllt sind, zeigen entsprechende Überlegungen

in einer Kugellage) ist endlich; in einer doppelt-geschichteten Kugellage gibt es ihrer höchstens 12, in einer einfach- oder symmetrisch-geschichteten höchstens 6¹⁾).

Da im Kristallraum das t von Null verschieden ist, folgt hieraus: Zwischen zwei Schichtebenen einer Kugellage ist der Abstand endlich; Schichtebenen liegen nicht beliebig dicht.

Eine Decktransformation, welche eine Schicht in eine ihr orthogonal verwandte übergehen läßt, werde Orthogonalverwandtschaft genannt. Jede Schicht ist mit sich selbst orthogonal verwandt, also sind alle H Orthogonalverwandtschaften. Die Gesamtheit der Orthogonalverwandtschaften einer Raumgruppe bildet eine Gruppe; sie entsteht aus \S durch Adjunktion der Haupttranslation.

Es folgt aus Vorstehendem der Satz: Ist D eine Decktransformation in einer geschichteten nicht triklinen Raumgruppe, so gibt es ein D^n mit $n \neq 0$, welches Orthogonalverwandtschaft ist. Denn wenn nicht schon D^2 eine Orthogonalverwandtschaft ist, so erzeugt die Folge der Abbildungen D, D^2, D^3, \dots aus einer gegebenen Schichtebene γ_0 der Reihe nach die Schichtebenen $\gamma_\kappa, \gamma_{2\kappa}, \gamma_{3\kappa}, \dots$, unter welchen nach dem früher Gesagten höchstens 6 nicht orthogonal verwandt sind. Also sind etwa $\gamma_{r\kappa}$ und $\gamma_{s\kappa}$ orthogonal verwandt; und es darf sogar $|r - s| \leq 6$ angenommen werden, da sonst innerhalb des Intervalles $(r\kappa, s\kappa)$ sich zwei orthogonal verwandte Schichten $\gamma_{r'\kappa}, \gamma_{s'\kappa}$ befänden, wobei $|r' - r| + |s' - s| \neq 0$. Folglich ist ein D^n mit $0 < n \leq 6$ eine Orthogonalverwandtschaft.

Wenn man alle Kugeln einer einzelnen Schicht orthogonal auf eine Hauptebene projiziert, so bilden die Umrisse eine Kreislage. Sie heiße Einsichtprojektion der Kugellage. Die Decktransformation eines beliebigen gegebenen ihrer Kreise in jeden beliebigen anderen wird durch die Elemente von \S bewirkt; \S ist (echte oder unechte) Untergruppe der Ebenengruppe \mathcal{E} dieser Kreislage. Die Einsichtprojektionen orthogonal verwandter Schichten decken sich.

Der Hauptebenenengruppe \S werde nun eine in \mathcal{G} vorkommende Decktransformation G adjungiert, die keine Orthogonalverwandtschaft sei. Aus einer gegebenen Schicht γ_0 gehen vermöge der Wirkung von G weitere Schichten hervor. Das so entstandene Schichtensystem läßt sich orthogonal auf eine Hauptebene projizieren; nach zweckmäßiger Verkleinerung der Kreishalbmesser (so daß keine Überschneidungen mehr vorkommen) entsteht eine Kreislage, welche die zu G gehörige Teilprojektion der

1) Dies läßt sich, auch ohne genauere Kenntnis der einzelnen 192 geschichteten nicht triklinen Raumgruppen, unschwer beweisen, worauf jedoch hier verzichtet sei.

Kugellage heißen möge. Die in der Kreislage erforderlichen Deckoperationen werden von den Abbildungen HG' geleistet, wobei G' analoge Bedeutung zu B' auf S. 39 besitzt. — Zwei Teilprojektionen, die zu den Decktransformationen G_1 und G_2 gehören, stimmen miteinander überein, wenn $G_1^{-1}G_2$ eine Orthogonalverwandtschaft ist. Eine zu G gehörige Teilprojektion ist zugleich zu jedem HG gehörig.

Unter der Gesamtprojektion einer Kugellage soll die Kreislage verstanden werden, welche entsteht, wenn man alle Schichten der Kugellage orthogonal auf eine Hauptebene projiziert und dann nötigenfalls die Umrißkreise soweit verkleinert, daß keine Kreisüberschneidungen vorkommen.

Da jede Teilprojektion sich durch Überlagerung von Einsichtprojektionen gewinnen läßt, und da es in jeder Kugellage nur endlich viele nicht zusammenfallende Einsichtprojektionen gibt, ist die Zahl der bei einer Kugellage möglichen Teilprojektionen endlich.

Die explizite Aufsuchung der verschiedenwertigen Kugellagen beruht auf der Untersuchung ihrer Teilprojektionen, die ja sämtlich Kreislagen sind. Doch genügt, wie in Abschnitt 9 gezeigt werden wird, die Kenntnis der Kreislagen noch nicht völlig, um die Ermittlung aller geschichteten Kugellagen zu gewährleisten. Einige andere Kreisanordnungen müssen mit herangezogen werden, diese werden in Abschnitt 8 bereitgestellt. Als Vorbereitung dafür dienen die folgenden Erörterungen.

Wenn man eine Schicht γ_0 und die durch die Decktransformation B aus ihr hervorgehende Schicht γ_* zusammen projiziert, so entsteht nach zweckmäßiger Verkleinerung der Umrißkreise eine Kreisanordnung, welche als die zu B gehörige Zweischichtprojektion der Kugellage bezeichnet sei. Sie ist mit der zu B gehörigen Teilprojektion dann identisch, wenn B^2 eine Orthogonalverwandtschaft ist; in diesem Fall ist sie eine Kreislage. Eine Kreislage ist sie ferner stets dann, wenn $\mathfrak{S} = \mathfrak{G}_1^I$ ist.

Letzteres erkennt man folgendermaßen. Die M -Punkte der einen beteiligten Einsichtprojektion bilden im allgemeinen ein Parallelogrammgitter in der Projektionsebene; sie seien mit M_μ bezeichnet. Ist nun N_ν ein M -Punkt der anderen beteiligten Einsichtprojektion, so bewirken die Translationen, aus denen \mathfrak{S} besteht, daß auch die Gesamtheit der N_ν ein Translationsgitter bildet, das dem ersten kongruent und parallelorientiert ist. Welche Decktransformation aus \mathfrak{G} die Kugeln ineinander überführt, die zu M_μ und N_ν gehören, ist gleichgültig; jedenfalls transformieren sich die um M_μ und N_ν gelegten Kreise ineinander durch digyrische Drehungen der Projektionsebene. Diese Drehungen brauchen keine Elemente von \mathfrak{G}' zu sein¹⁾. Die Zweischichtprojektion ist demnach eine Kreislage mit \mathfrak{G}_2^I als Ebenengruppe und C_1 als innerer Gruppe.

1) Bedeutung von \mathfrak{G}' siehe S. 39.

In anderen Fällen sind Zweischichtprojektionen keine Kreislagen.

Diejenigen Zweischichtprojektionen, für deren zugehörige Decktransformation B frühestens die vierte Potenz eine Orthogonalverwandtschaft ist, werden in Abschnitt 9 gebraucht. Darum werden sie im folgenden Abschnitt genauer untersucht.

8. Untersuchung einiger spezieller Zweischichtprojektionen.

Es sollen Zweischichtprojektionen betrachtet werden, welche keine Kreislagen sind. Die Decktransformation B , zu der eine hier zu untersuchende Projektion gehört, ist eine zur Hauptrichtung schräge Translation oder eine Schraubung der Zähligkeit 4 oder 6 oder eine Gleitspiegelung mit einer Translativkomponente, die zur Hauptrichtung schräg verläuft: denn B soll ja nach frühestens viermaliger¹⁾ Ausführung aus einer gegebenen Schicht eine orthogonal verwandte erzeugen können.

Zuerst ist die Frage zu behandeln: in welchen Verbindungen können die verschiedenen Hauptebenenengruppen \S und die möglichen B auftreten? Dabei darf \mathbb{C}_I^I als Hauptebenenengruppe außer Betracht bleiben, denn für diesen Fall ist, wie am Ende von Abschnitt 7 festgestellt, jede Zweischichtprojektion eine Kreislage. Jedes im folgenden noch in Betracht kommende \S besitzt also Elemente, die keine Translationen sind. Darum braucht für B in keinem Fall der Ansatz gemacht zu werden, daß es eine Translation sei; denn wäre es eine, so gäbe es ein HB , welches keine Translation wäre; die Zweischichtprojektion gehörte ebenso zu HB wie zu B , und man könnte HB an die Stelle von B setzen.

Nun wird folgendermaßen vorgegangen: Eine Hauptebenenengruppe wird vorgelegt und ihr ein B adjungiert; dies muß jedoch so geschehen, daß dadurch in \S kein neues Element entsteht, denn das würde \S zerstören.

\S sei zunächst eine der Gruppen $\mathbb{C}_2^I, \mathbb{C}_3^{II}, \mathbb{C}_6^{III}$. Dann darf keine Schraubung der Zähligkeit 4 oder 6 adjungiert werden: Wäre B eine solche Schraubung und S eine in \S enthaltene Deckoperation zweiter Art²⁾, so wäre $SB^{-1}SB$ eine Abbildung der Ebene auf sich, die in \S nicht vorkäme, nämlich eine Drehung. B muß also Gleitspiegelung sein. Ihre Ebene darf die Spiegelachsen von \S nicht schneiden, weil sonst SB eine Schraubung wäre (die man statt B dem \S hätte adjungieren können): Ist dieses SB digyrisch, so ist B^2 Orthogonalverwandtschaft, im anderen Fall entsteht (vgl. oben) eine der Gruppe \S fremde Drehung der Hauptebene in sich. Die Symmetrieebene des B muß also den Symmetriegeraden von \S parallel sein. Dann aber ist die Projektionsebene nicht Hauptebene (s. Definition der Hauptrichtung für die Klasse C_{20} , S. 28), und die sich ergebenden Kombinationen von \S und B (es sind gerade die 4 Gruppen der monoklinen Hemiedrie) brauchen hier nicht weiter beachtet zu werden.

Alle übrigen Hauptebenenengruppen enthalten Drehachsen.

1) Der Fall, daß B^3 eine Orthogonalverwandtschaft ist, bedarf nicht der Untersuchung, siehe S. 49f.

2) D. h. eine Spiegelung oder eine Gleitspiegelung.

Man erkennt, daß B nie als sechszählige Schraubung angenommen zu werden braucht. Denn man müßte die Durchstiche dieser Schraubachsen durch die Hauptebene in bereits vorhandene zwei- oder dreizählige Drehpunkte der Gruppe \mathfrak{S} legen, und dadurch würde B^3 bzw. B^2 Orthogonalverwandtschaft.

B sei jetzt eine vierzählige Schraubung. Enthält \mathfrak{S} Digyren, so müssen die Schraubachsen die Hauptebenen in den Mitten von Verbindungsstrecken der

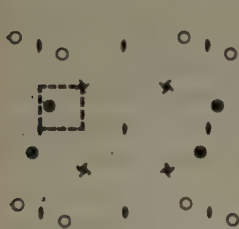


Fig. 5.

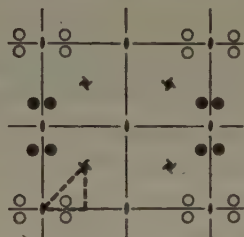


Fig. 6.

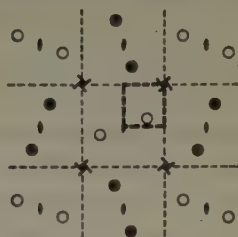


Fig. 7.

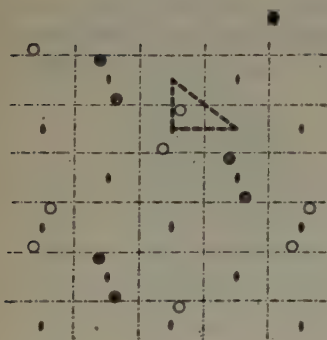


Fig. 8.

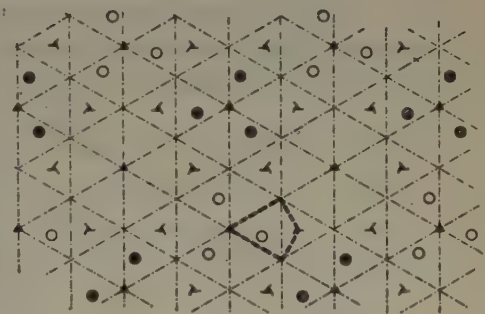


Fig. 9.

Fig. 5—9. Die in Abschnitt 8 behandelten Zweischichtprojektionen. Die Kreise der einen Gattung sind schraffiert, die der anderen weiß gelassen.

Digyrrpunkte durchstoßen, damit nicht B^2 eine Orthogonalverwandtschaft wird. Die Zweierdrehpunkte bilden dann die Ecken eines Quadratgitters. $\mathfrak{S} = \mathfrak{C}_2^I$ führt auf Fall I (Fig. 5), $\mathfrak{S} = \mathfrak{C}_{2v}^I$ führt auf Fall II (Fig. 6), $\mathfrak{S} = \mathfrak{C}_{2v}^{II}$ führt auf Fall III (Fig. 7). Bei \mathfrak{C}_{2v}^{III} und \mathfrak{C}_{2v}^{IV} müßte die Schraubachse Spiegelachsen des \mathfrak{S} treffen, wodurch B^2 zur Orthogonalverwandtschaft würde. Enthält \mathfrak{S} Tetragyren, so läßt sich die Viererschraubachse nur durch Zweierdrehpunkte führen, ein oben bereits abgetaner Fall. Anwesenheit dreizähliger Drehachsen schließt die Adjunktion einer vierzähligen Schraubung aus.

B sei nun eine Gleitspiegelung mit einer zur Hauptrichtung schrägen Gleitkomponente. Kommen in \mathfrak{S} Deckoperationen zweiter Art vor, und ist S eine solche, so ist, wenn D eine in \mathfrak{S} enthaltene Drehung bezeichnet, mindestens eine der Abbildungen SB und DSB eine Schraubung; man kann B durch sie ersetzen und gelangt zu bereits behandelten Fällen. — \mathfrak{S} enthalte nun keine Operation zweiter Art.

— Erstens sei $\mathfrak{S} = \mathfrak{C}_2^1$. Legt man die Symmetrieebenen von B durch Digyren, so wird B^3 eine Orthogonalverwandschaft. Meidet man die Digyren, so entsteht Fall IV (Fig. 8), und die Digyreneinstiche bilden ein Rhombennetz. — Zweitens sei $\mathfrak{S} = \mathfrak{C}_3^1$. Es entsteht, unabhängig davon, ob man die Ebene des B durch Trigyreneinstiche führt oder nicht, Fall V (Fig. 9). — Drittens enthalte \mathfrak{S} Drehungen von höherer Zähligkeit als 3. Dann ist in jedem Falle B^3 eine Orthogonalverwandschaft.

Die Zweischichtprojektionen, die keine Kreislagen sind und zu Decktransformationen der eingangs erklärten Art gehören, sind nun vollzählig gefunden. Nun sollen sie auf die Möglichkeit der Berührung zwischen Kreisen verschiedener Gattung untersucht werden; diese Untersuchung ist, wie der nächste Abschnitt zeigen wird, nicht zu umgehen. Dabei werde in einer Kugellagenprojektion unter einer Gattung von Kreisen eine Kreisgesamtheit verstanden, deren Individuen durch die Projektion aller Kugeln einer einzelnen Schicht entstanden sind.

Fall IV ist unter den anstehenden fünf Fällen der einzige, der außer den beiden Freiheitsgraden seiner Kreismittelpunkte (M -Punkte) einen weiteren besitzt, nämlich das Diagonalenverhältnis des primitiven Parallelogrammes (das hier ein Rhombus ist).

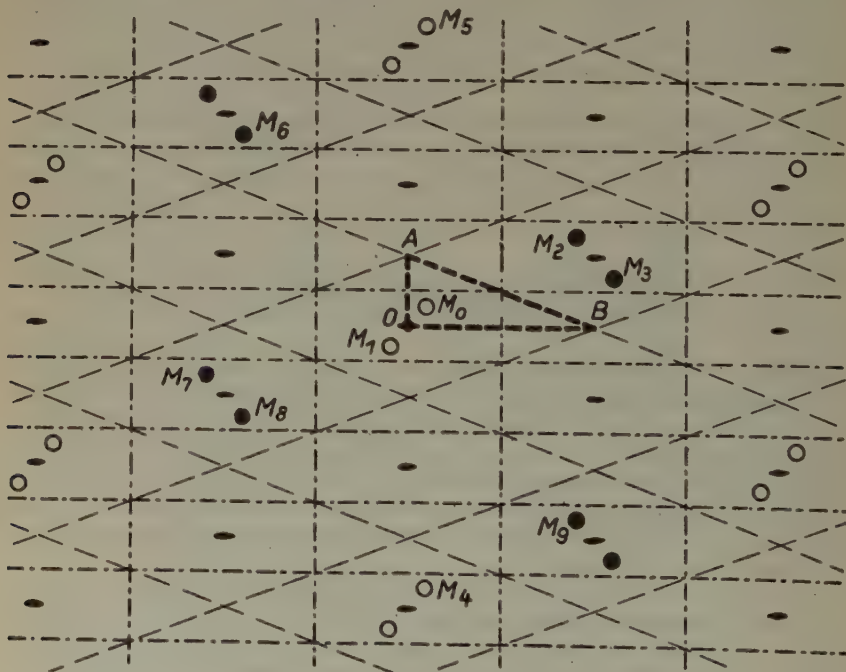


Fig. 10. Zum Fall IV.

Dadurch kompliziert sich die Überlegung. Um jeden Digyreinstich (s. Fig. 10) läßt sich ein rhombusförmiger Bereich abgrenzen (gestrichelte Grenzlinien in der Figur), in dessen Innerem entweder zwei M -Punkte oder gar keiner gelegen sind. Alle für ein gegebenes Verhältnis $OA:OB=a:b$ möglichen M -Punktlagen erfaßt man, wenn man einem der M -Punkte, etwa M_0 , das Innere und die Hypotenuse des Dreiecks OAB als Gebiet zuweist, innerhalb dessen er jeden Ort einnehmen darf. (Ließe man zu, daß M_0 auf OA oder OB liegt, so erhöhte man damit die Symmetrie der vorgelegten Kugellage: es gäbe dann zweizählige Drehungen um die Achsen OB und OA .)

Man darf ohne Beschränkung der Allgemeinheit $a \geq b$ annehmen. Es sei dabei $2\overline{OA} = a$, $2\overline{OB} = b$ gesetzt.

Es gilt, wenn M_0 im Dreieck OAB oder auf der Strecke AB liegt, stets (wie man leicht bestätigt): $M_0M_7 > M_0M_2$, $M_0M_9 > M_0M_3$, $M_0M_6 > M_0M_8 > M_0M_3$,

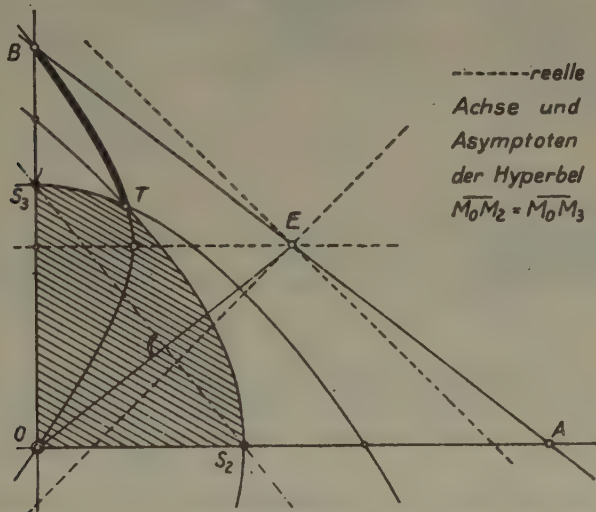


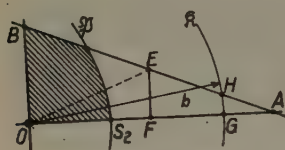
Fig. 11. Zum Fall IV.

so daß der Kreis um M_0 von den Kreisen der fremden Gattung nur die um M_2 und M_3 berühren kann. Mit gegebenen a und b ist ein Teilbereich von OAB festgelegt von der Eigenschaft, daß der Kreis um M_0 nur den um M_1 und sonst keinen berührt, sofern M_0 in diesem Teilbereich liegt. Die Grenze des Bereiches findet man mittels der Ansätze $M_0M_1 = M_0M_2$ und $M_0M_1 = M_0M_3$, die je auf eine Parabel führen (s. Fig. 11). Für M_0 im Innern des Gebietes, das von beiden Parabeln umschlossen wird, ist M_0M_1 kleiner als jede der Strecken M_0M_2 und M_0M_3 ; das Gebiet ist in Fig. 11 schraffiert. Der Ansatz $M_0M_2 = M_0M_3$ liefert eine gleichseitige Hyperbel, die durch die Schnittpunkte der beiden Parabeln geht. Liegt M_0 auf dem (dick ausgedragenen) Hyperbelbogen TB , so kann die zu M_0 gehörige Kugel k_0 , bei geeignetem Abstand der beiden projizierten Kugelschichten voneinander, zugleich die zu M_1 , M_2 und M_3 gehörigen Kugeln k_1 , k_2 und k_3 berühren.

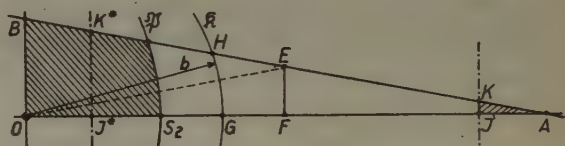
Die Parabeln haben die Geraden OA bzw. OB als Achsen; ihre Scheitel S_2 bzw. S_3 liegen auf diesen Geraden und auf dem über OE errichteten Mittellot; jede

Parabel schneidet die Achse der anderen in der Entfernung $\frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2}$ von O . Die Hyperbel hat E als Mittelpunkt und geht durch O und den von O aus näheren der Punkte A und B (wegen $a \geq b$ also durch B). Ihre Asymptoten bilden mit OA und OB Winkel von 45° . Wenn $a = b$, so zerfällt sie in das Paar der Geraden OE und AB .

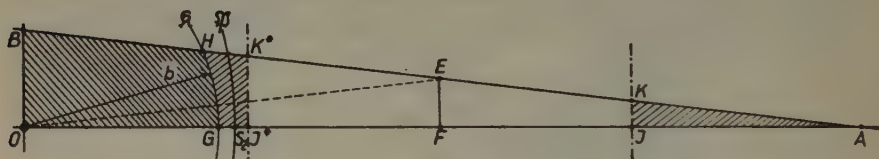
Wenn $a < b\sqrt{3}$ (diese Annahme liegt der Fig. 11 zugrunde), so liegt der Schnittpunkt T der drei Kurven innerhalb OAB ; für $a = b\sqrt{3}$ fällt er mit B zusammen. Wenn $a > b\sqrt{3}$, so kann die Kugel k_0 nur noch k_3 berühren; für die Berührung mit k_3 liegt k_1 zu nahe. Wird $a > 2b$, so beginnen M_4 und M_5 eine Rolle zu spielen. Der Ansatz $M_0M_1 = M_0M_4$ liefert den Kreis um O mit Halbmesser b ; für $a > 2b$ gibt es also einen Zwickel AGH (Fig. 12a), in welchem $M_0M_1 > M_0M_4$. Der An-



12a.



12b.



12c.

Fig. 12. Drei verschiedene Verhältnisse $a:b$ bei Fall IV: a) $b\sqrt{3} < a < 2b$, b) $2b < a < b\sqrt{15}$, c) $b\sqrt{15} < a < b(4 + \sqrt{15})$. Die Strecke $OB = b\sqrt{2}$ ist in allen drei Figuren gleich lang. \mathcal{P} = Parabel $M_0M_1 = M_0M_2$; \mathcal{H} = Kreis $M_0M_1 = M_0M_4$.

satz $M_0M_2 = M_0M_4$ liefert das Parallelenpaar zu OB im beiderseitigen Abstand $\frac{b}{4}\sqrt{15}$ von EF . Wenn also $a > b\sqrt{15}$, so gibt es ein Dreieck AIK derart, daß für einen in seinem Innern gelegenen M -Punkt M_0 die Punkte M_4 und M_5 die nächsten unter allen konkurrierenden M -Punkten sind (Fig. 12b). Ist schließlich $a > b(4 + \sqrt{15})$, so gibt es in OAB keine Lage des Punktes M_0 mehr, für welche $M_0M_1 = M_0M_2 < M_0M_4$ gilt; K_0 kann dann nicht mehr zugleich K_1 und K_2 berühren, da K_4 und K_5 zu nahe liegen (Fig. 12c). Wenn M_0 außerhalb des Parallelstreifens IK, I^*K^* liegt, den $M_0M_2 = M_0M_4$ definiert, so kann K_0 zugleich K_2, K_4 und K_5 berühren.

Hiermit ist außer der Frage, wie sich die Kugeln der projizierten Schichten berühren können, auch die Frage beantwortet, wie sich diese Berührungen mit den Berührungen zwischen Kugeln derselben Schicht kombinieren lassen. Übrigens ließe sich auch ohne Hilfe der Anschauung nachweisen, daß auf diesem arithmetischen Wege alle Kombinationen herausgekommen sind.

Die vorstehende Untersuchung mag zugleich als Beispiel für die Durchführung einer rechnerischen Behandlung der Kreisberührungsfrage dienen.

Für die Aufsuchung aller Kugelpackungen erscheint ein derartiger Weg nicht verlockend, zumal in drei Dimensionen nicht mit (leicht überschaubaren) Kegelschnitten auszukommen ist.

Für die Fälle I, II, III und V sei nur das Ergebnis mitgeteilt.

Parameter sind nicht vorhanden. Wie bei Fall IV darf unbeschadet der Allgemeinheit ein M -Punkt M_0 auf einen kleinen Bereich (entsprechend dem Dreieck OAB des Falles IV) eingeengt werden. In den Fig. 5—10 und 13—16 ist dieser Bereich durch dicke gestrichelte Linien umgrenzt. Durch den Bereich läuft die Kurve,

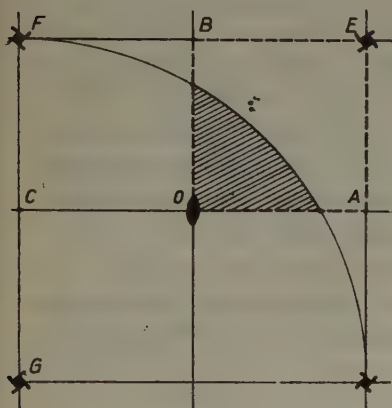


Fig. 13.

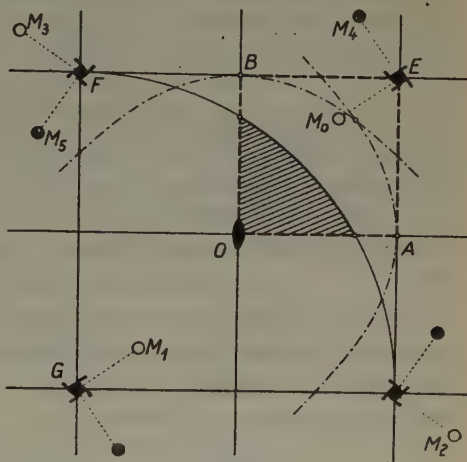


Fig. 14.

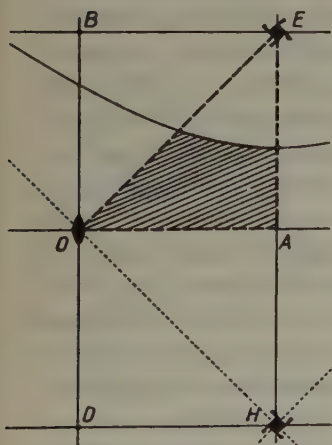


Fig. 15.

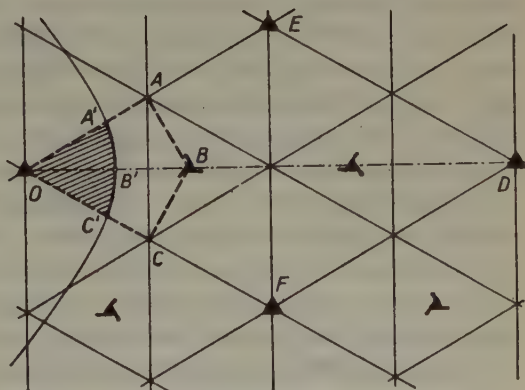


Fig. 16.

Fig. 13—16. Zu den Fällen I, II, III und V.

welche den (in Fig. 11—16 schraffierten) Teilbereich abgrenzt, innerhalb dessen der M -Punkt dem nächsten Punkt seiner eigenen Gattung so nahe liegt, daß die zu ihm gehörige Kugel K_0 keine Kugel der anderen Schicht mehr berühren kann.

Fall I (Fig. 13): M_0 im Innern des Quadrates $OAEB$; K_0 kann höchstens eine Kugel der anderen Schicht berühren; Grenze des schraffierten Gebietes ist der Kreis um G mit Halbmesser GF .

Fall II (Fig. 15): M_0 im Innern des Dreiecks OAE ; K_0 kann höchstens eine Kugel der anderen Schicht berühren; Grenze des schraffierten Gebietes ist eine gleichseitige Hyperbel; ihre Asymptoten sind HO und das auf HO in H errichtete Lot, reelle Halbachse (deren Länge gleich HO) geht durch A .

Fall III (Fig. 14): M_0 im Innern des Quadrates $OAEB$; K_0 kann höchstens eine Kugel der anderen Schicht berühren, nämlich K_1 ; $M_0M_4 = M_0M_5$ zwingt M_0 auf eine der Geraden OA oder OB . Im Innern des Kreises um G mit Halbmesser GF ist M_0M_1 kürzer als alle konkurrierenden Strecken M_0M_i . Stets ist $M_0M_2 > M_0M_4$ und $M_0M_3 > M_0M_4$. Liegt M_0 auf einer der strichpunktierten Parabeln, so ist $M_0M_1 = M_0M_2$ bzw. $M_0M_1 = M_0M_3$.

Fall V (Fig. 16): M_0 im Innern des Drachenvierecks; K_0 kann höchstens eine Kugel der anderen Schicht berühren; die Grenze des schraffierten Gebietes ist eine Hyperbel mit der Achse OD und den Asymptoten DE und DF ; es verhalten sich: $OA':OA = OC':OC = 2:3$; $OB':OB = (3 - \sqrt{6}):1$.

Die Untersuchungen dieses Abschnittes sind nun abgeschlossen. Ihr explizites Ergebnis ist für die konkrete Aufsuchung der verschiedenwertigen Kugellagen von derselben Bedeutung wie die Kenntnis aller ebenen Kreislagen.

9. Ermittlung der verschiedenwertigen Kugellagen.

Mit diesem Abschnitt wird die Verfahrensbeschreibung abgeschlossen.

Wenn man sich eine Kugellagenart vorgibt, so ist über ihre Freiheitsgrade (die Parameter der Raumgruppe und Koordinaten der K -Punkte) noch in keiner Weise verfügt. Das »Verfügen« geschieht nun derart, daß den Kugeln gewisse Berührungen vorgeschrieben werden. Der Halbmesser der Kugeln wird nicht als Parameter betrachtet; er ist vielmehr eine Funktion der Raumgruppenparameter und der K -Punkts-Koordinaten. Faßt man alle Kugellagen einer bestimmten Art ins Auge, hält ihre Parameter und Punktkoordinaten fest und verkleinert nur die Kugelhalbmesser, so entstehen lauter gleichwertige Kugellagen. Die Kugellagen ohne Kugelberührung sind darum für die Art charakteristisch; ihre Auffindung stellt kein Problem dar. Aus jeder solchen berührungslosen Kugellage entsteht eine Kugellage mit Berührungen, wenn man Parameter und K -Punkts-Koordinaten festhält und die Kugelhalbmesser wachsen läßt.

Um alle verschiedenwertigen Kugellagen einer gegebenen Art zu finden, muß man die Möglichkeiten der Kugelberührung systematisch aufsuchen und kombinieren.

Für eine einzelne Kugel gibt es drei verschiedene Sorten von Berührungspartnern und von Berührung: 1. Beide Partner gehören zur selben Schicht; 2. Die Partner gehören zu orthogonal verwandten Schichten; 3. alle übrigen Fälle.

Die Berührungsmöglichkeiten, wo beide Partner derselben Schicht angehören, ergeben sich aus der Betrachtung der Einschichtprojektion, deren Eigenschaft als Kreislage die Untersuchung leicht macht.

Wenn die Partner zu orthogonal verwandten Schichten gehören, so muß der eine durch die Haupttranslation aus dem anderen hervorgehen, sonst könnten sie sich nicht berühren. Es gibt hier nur die Möglichkeiten Ja oder Nein.

Wenn die Partner zu verschiedenen Schichten gehören, so müssen die Schichten einander näher benachbart liegen als die Haupttranslationsstrecke beträgt. Die Zahl der von einer bestimmten Schicht aus überhaupt berührbaren Schichten ist also endlich. Für jede Schicht müssen die möglichen Berührungen mit der bestimmten herausgegriffenen festgestellt werden. Man geht dazu von folgender Tatsache aus:

Sind im Raum zwei parallele Schichten gleicher, sich nicht durchdringender Kugeln gegeben, die sich in beliebiger Weise berühren, so läßt sich diesem Schichtenpaar eine ebene Anordnung von gleichen, sich nicht überschneidenden Kreisen zuordnen, die als »Zweischichtprojektion« der Kugelanordnung gelten darf, und in welcher sich zwei Kreise genau dann berühren, wenn sie verschiedenen Gattungen¹⁾ angehören und wenn sich außerdem die ihnen entsprechenden Kugeln im Raum berühren. (Ist der Mittelpunktsabstand zweier sich berührender Kugeln $2r$ und der Abstand der Schichtebenen d , so verschaffe man sich die Kreismittelpunkte durch orthogonale Projektion der Kugelmittelpunkte auf eine Schichtebene und gebe den Kreisen den Durchmesser $\sqrt{4r^2 - d^2}$.)

Dieser Satz gibt unmittelbar die Gebrauchsanweisung für Zweischichtprojektionen. Um die zwischen zwei gegebenen Kugelschichten möglichen Berührungen zu finden, braucht man nur die zu den Schichten gehörige Zweischichtprojektion zu untersuchen. Ist sie eine Kreislage, so erledigt sich die Untersuchung leicht; dies ist dann der Fall, wenn die Zweischichtprojektion zugleich Teilprojektion ist, oder wenn die Hauptebenen Gruppe nur Translationen umfaßt. Ist die Decktransformation, zu der die Zweischichtprojektion gehört, so beschaffen, daß ihre dritte Potenz eine Orthogonalverwandtschaft ist (dies ist nur bei dreizähligen Schraubungen der Fall), so zieht man die zugehörige Teilprojektion heran; dies kann man

1) Definition für „Gattung“ s. S. 44.

tun, denn alle Berührungen zwischen Kreisen verschiedener Gattungen sind einander äquivalent. Die übrigen Fälle sind durch die Ausführungen von Abschnitt 8 der genauen Behandlung zugänglich gemacht.

Nachdem nun die Möglichkeiten der Kugelberührung aufgesucht sind, müssen sie miteinander kombiniert werden. — Die Anzahl der Möglichkeiten selbst ist endlich, da es nur endlich viele Schichtenpaare gibt, für die eine Berührung in Frage kommt, und da es für jedes solche Paar nur endlich viele Möglichkeiten der Berührung selbst gibt. Die Anzahl der daraus zu bildenden Kombinationen ist offenbar ebenfalls endlich. Das beschriebene Herleitungsverfahren liefert somit alle überhaupt möglichen Kugellagen der nicht kubischen Raumgruppen.

Schwierigkeiten beim Kombinieren der Möglichkeiten können auftreten, wenn die geometrische Realisierbarkeit festgestellt werden soll. Eine Kugellage, von der man die Art vorgibt und für die man gewisse Berührungen vorschreibt, ist dann nicht realisierbar, wenn der Abstand zweier Kugeln, für die keine Berührung vorgesehen ist, unter Null sinkt (d. h. wenn ihre K -Punkte um weniger als den Abstand der K -Punkte der sich berührenden Kugeln voneinander entfernt sind). Die diesbezüglichen Untersuchungen müssen mitunter mit arithmetischen Mitteln geführt werden. In den weitaus meisten Fällen aber ist die Entscheidung über die geometrische Realisierbarkeit unschwer zu treffen.

Beim Bilden der Kombinationen ist ein wichtiger Umstand zu beachten. In der Hauptebenen­gruppe können Symmetrieelemente typgleich sein, welchen in der Raumgruppe typverschiedene Symmetrieelemente entsprechen. (Z. B. kann eine Digyre der Hauptebenen­gruppe in der Raumgruppe reine Digyre, aber auch Tetragyroide oder Helikotetragyre oder Helikohexagyre sein.) In solchen Fällen müssen Kreislagen dann als nicht äquivalent gelten, wenn sie innerhalb der Raumgruppe sich als nicht äquivalent auswirken, obwohl sie in der Einsichtprojektion — diese als Kreislage betrachtet — gleichwertig im Sinne der Definition S. 27 sein mögen.

Die letzte Betrachtung gilt dem Zerfallverbot.

Man denke sich das primitive Parallelfach der Raumgruppe so in die vorgelegte Kugellage eingepaßt, daß seine Ecken K -Punkte sind. Wenn der Komplex derjenigen Kugeln, deren K -Punkte im Innern oder auf dem Rand dieses Parallelfachs liegen, nicht zerfällt, dann zerfällt die ganze Kugellage nicht. — Die Bedingung ist hinreichend, aber nicht notwendig. Man nehme, wenn die genannten Kugeln noch nicht ausreichen, um Zusammenhang herzustellen, noch mehr hinzu. Wesentlich ist nur, daß die Ecken des primitiven (und keines größeren) Parallelfachs sowie alle inner-

halb gelegenen Kugeln durch einen Weg entsprechend der Definition (S. 27) verbindbar sein müssen.

Ob eine Kugellage dem Zerfallverbot genügt, kann man auch durch gruppentheoretische Betrachtungen prüfen. Man greife eine beliebige Kugel heraus und nenne die Decktransformationen, durch welche sie in ihre Berührpartner — deren Anzahl sei m — übergeführt wird, G_μ ($\mu = 1, 2, \dots, m$). Die Kugellage genügt dem Zerfallverbot dann und nur dann, wenn alle Kugeln, deren K -Punkte mit dem K -Punkt der betrachteten Kugel zusammen im Innern oder auf dem Rande eines primitiven Parallellflachs liegen, durch ein Produkt der G_μ in die betrachtete Kugel übergeführt werden kann.

Die Kugellagen des triklinen, des monoklinen und des rhombischen Systems wurden vom Verfasser mittels des in dieser Arbeit dargestellten Verfahrens aufgesucht und zusammengestellt. Es fanden sich 2862 verschiedenwertige Kugellagen, 46 trikline, 729 monokline und 2087 rhombische¹⁾. 681 von ihnen sind Kugelpackungen¹⁾; ihre Veröffentlichung ist beabsichtigt, aber mit technischen Schwierigkeiten verbunden. — Eine Kugellagenart, nämlich die zur monoklin-holoedrischen Raumgruppe C_{2h}^6 gehörige mit C_1 als innerer Gruppe, führt allein auf 211 verschiedenwertige Kugellagen, wovon 97 nicht zerfallen. Nur eine Raumgruppe, nämlich V_h^{24} , machte Rechnung notwendig; sie liefert mit C_1 als innerer Gruppe 154 verschiedenwertige Kugellagen.

Literatur.

- (1) H. Heesch und F. Laves, Über dünne Kugelpackungen. Z. Kristallogr. 85 (1933) 443.
- (2) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. 1. Bd., Berlin 1935.
- (3) P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1919.
- (4) P. Niggli, Die topologische Strukturanalyse I. Z. Kristallogr. 65 (1927) 391.
- (5) P. Niggli, Die Flächensymmetrien homogener Diskontinuen. Z. Kristallogr. 60 (1924) 283.
- (6) W. Nowacki, Homogene Raumteilung und Kristallstruktur. Diss. Zürich 1935.
- (7) G. Pólya, Über die Analogie der Kristallsymmetrie in der Ebene. Z. Kristallogr. 60 (1924) 278.
- (8) O. Schreier und E. Sperner, Einführung in die Analytische Geometrie und Algebra. Leipzig und Berlin 1935.
- (9) U. Sinogowitz, Die Kreislagen und Packungen kongruenter Kreise in der Ebene (Diss.). Z. Kristallogr. 100 (1939) 461.
- (10) A. Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung, 3. Aufl. Berlin 1937.
- (11) L. Weber, Die Symmetrie homogener ebener Punktsysteme. Z. Kristallogr. 70 (1929) 309.

1) Einerziffern ohne Gewähr! Ob bei der Herleitung einzelne Unvollständigkeiten oder Doppeltzählungen vorgekommen sind, ist nicht endgültig geprüft.

Verzeichnis der Begriffsbestimmungen.

Art, artgleich	27
äußere Gruppe	26
Decktransformierbarkeit	25
Dichte	25
doppelt-geschichtet	31
einfach-geschichtet	31
Einschichtprojektion	40
Gattung von Kreisen	44
Gesamtprojektion	41
geschichtete Kugellage	30
geschichtete Raumgruppe	30
gleichorientiert	26
gleichwertig	27
Hauptebene	28
Hauptebene bei triklinen Raumgruppen	30
Hauptebengruppe	30
Hauptrichtung	28
Haupttranslation	39
innere Gruppe	26
innere Verschiebung	27
Φ -Abbildung	27
K-Punkt	26
Kreislage	26
Kugellage	25
Kugellagenart	27
Kugelpackung	27
Kugelschicht	29
M-Punkt	26
orthogonal verwandt	39
Orthogonalverwandtschaft	40
Schichtebene	29
symmetrisch-geschichtet	33
Teilprojektion	40
Typ einer Decktransformation, typgleiche Decktransformationen	26
typgleiche innere Gruppen	26
typgleiche Symmetrieelemente	26
Zerfallverbot	27
Zweischichtprojektion	41

Eingegangen am 2. September 1942.

Über orientierte Verwachsungen von Phenolen mit den Carbonaten der Kalkspatreihe und Natriumnitrat.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Bedingungen für die regelmäßige Verwachsung von Kristallen organischer Verbindungen.

Von J. Willems, Krefeld.

	Seite
A. Die bisherigen Ergebnisse über regelmäßige Verwachsungen unter Beteiligung von Kristallen organischer Verbindungen	53
I. Erfolgreiche Aufwachsungsversuche	53
II. Erfolgreiche Aufwachsungsversuche	54
III. Die bisherige Deutung der erfolglosen Aufwachsungsversuche	55
B. Neue Ergebnisse	56
I. Erfolgreiche Aufwachsungsversuche mit Phenolen auf den Carbonaten der Kalkspatreihe und Natriumnitrat	56
1. Die regelmäßige Verwachsung von α -Hydrochinon mit den Carbonaten der Kalkspatreihe und Natriumnitrat	56
2. Die regelmäßige Verwachsung von p-Oxydiphenyl mit Calcit	60
3. Die regelmäßige Verwachsung von 3-Oxypphen mit Calcit	60
II. Erfolgreiche Aufwachsungsversuche mit organischen Hydroxylverbindungen, deren Hydroxyle sich chemisch anders verhalten als die der orientiert verwachsenden Phenole	61
1. Naphthazarin auf Dolomit und Magnesit	61
2. d-Glukose auf Calcit	62
3. Bernsteinsäure auf Calcit	63
4. Salicylsäure auf Eisenspat	63
C. Über die Natur der Kräfte zwischen dem Carbonat- bzw. Nitratgitter und dem Gitter der orientiert aufwachsenden Phenole	64

A. Die bisherigen Ergebnisse über regelmäßige Verwachsungen unter Beteiligung von Kristallen organischer Verbindungen.

I. Erfolgreiche Aufwachsungsversuche.

So reichhaltig das vorliegende Beobachtungsmaterial über regelmäßige Aufwachsungen von verschiedenartigen Kristallen anorganischer Natur ist, so dürftig sind die bisherigen Beobachtungen über regelmäßige Verwachsungen unter Beteiligung von Kristallen organischer Verbindungen. Aus der älteren Literatur sind die Angaben von O. Lehmann (1) über angeblich regelmäßige Verwachsungen von verschiedenen Modifikationen orga-

nischer Verbindungen zu erwähnen. Regelmäßige Verwachsungen von Harnstoffdioxalat mit Methylblau und Methylenblau sind von Gaubert (2) beschrieben, jedoch vom kristallstrukturellen Gesichtspunkt aus nicht näher untersucht worden.

Die Anbahnung einer allgemeinen Theorie der regelmäßigen Verwachsung verschiedenartiger Kristalle organischer Verbindungen wurde erst durch systematische Versuche mit Partnern von bekannter Kristallstruktur ermöglicht.

Über die ersten systematischen Aufwachsungsversuche mit Kristallen organischer Verbindungen von bekannter Struktur wurde von L. Royer (3) im Rahmen seiner Untersuchungen über die allgemeinen Bedingungen für die Entstehung regelmäßiger Aufwachsungen berichtet. Royer konnte bei der letzterwähnten Untersuchung für zwei organische Verbindungen, nämlich β -Hydrochinon und Thioharnstoff, für die Strukturuntersuchungen vorlagen, regelmäßige Aufwachsungen auf anorganischen Trägerkristallen bekannter Struktur, nämlich auf Calcit und NaNO_3 bzw. Zinkblende, beobachten. W. C. Bunn (4) gelang es, Harnstoff auf NaCl , NH_4Cl und NH_4Br zur orientierten Aufwachsung zu bringen. In allen diesen Fällen läßt sich die orientierte Aufwachsung in kristallstruktureller Beziehung darauf zurückführen, daß in den Verwachsungsflächen Netzebenen vorliegen, die im Bau und in den Dimensionen analog sind. Eine solche Analogie dürfte auch bei der vom Verfasser gefundenen orientierten Aufwachsung von p , p' -Dioxydiphenyl auf Calcit und NaNO_3 anzunehmen sein (5, 6).

II. Erfolglose Aufwachsungsversuche.

Bereits bei seinen ersten Untersuchungen über orientierte Verwachsungen fand Royer (1928) (7), daß Hexamethylentetramin trotz des Vorliegens der formal geometrischen Voraussetzungen keine Orientierung bei der Aufwachsung auf KJ und Glimmer zeigt. Bei seinen späteren Untersuchungen zur Ermittlung der Bedingungen für die regelmäßige Verwachsung organischer Verbindungen stellte Royer (1933) (3) dann fest, daß Naphthalin, Fluoren, Anthracen und Kampfer auf Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Zinkblende, Flußspat, Bleiglanz und Calcit sich immer unorientiert abscheiden, »selbst in den Fällen, in denen die geometrischen Bedingungen derart sind, daß man eine orientierte Ausscheidung erwarten sollte«. 1934 fand Royer (8) schließlich im Rahmen einer Untersuchung über das Trachtproblem, daß die monokline Bernsteinsäure, die in (001) eine Masche besitzt, die mit der in (001) von Muskowit vorliegenden Gittermasche in der Form und Dimension praktisch vollkommen übereinstimmt, trotzdem

auf der genannten Fläche des Muskowits nicht orientiert zur Verwachsung zu bringen ist.

Ebenso berichteten Sloat und Menzies (9) über erfolglose Versuche, Naphthalin, Chinon und *p*-Dichlorbenzol durch Aufsublimieren im Vakuum mit Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Bleiglanz und Calcit zur orientierten Verwachsung zu bringen. Die genannten Autoren weisen besonders darauf hin, daß die Differenz zwischen dem *b*-Parameter des Naphthalins und dem des Kaliumchlorids nur 6,28% und zwischen dem *c*-Parameter des Chinons und dem des Natriumchlorids sogar nur 0,145% beträgt.

III. Die bisherige Deutung der erfolglosen Aufwachsungsversuche.

Bei der Deutung der Ergebnisse seiner 1933 mitgeteilten Aufwachsungsversuche mit organischen Verbindungen geht Royer (3) davon aus, daß diejenigen organischen Verbindungen, die »in Lösung Ionen zu bilden vermögen«, in festem Zustand ein Radikalionengitter aufweisen im Gegensatz zum Molekülgitter der übrigen organischen Verbindungen. Als Beispiel für organische Verbindungen der ersten Art nennt Royer das mit Calcit orientiert verwachsene Hydrochinon und den sich auf Zinkblende regelmäßig abscheidenden Thioharnstoff. Diesen Verbindungen stellt er die oben unter II. genannten, nicht orientiert verwachsenden, aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie Kampfer gegenüber. Royer kommt so zu dem Ergebnis, daß nur organische Verbindungen mit Radikalionengitter im Gegensatz zu solchen mit Molekülgitter orientiert zur Verwachsung zu bringen sind.

In einem Nachwort zur vorerwähnten Arbeit von Royer faßt C. Friedel das Ergebnis dahin zusammen, daß eine orientierte Verwachsung zweier Kristallarten nur dann eintritt, wenn beide Partner Ionenbindung aufweisen.

In einer Kritik der Deutung Royers betont Seifert (10): »Weder wird man allgemein sowohl dem Hydrochinon als dem Thioharnstoff ein Radikalionengitter zubilligen, noch besitzt Zinkblende ein heteropolares Gitter.« Seifert hält hingegen für die beiden organischen Stoffe eine Anheftung an kristallinen Grenzflächen durch Dipolbildung für möglich. So nimmt Seifert z. B. für die orientierte Verwachsung des β -Hydrochinons mit Calcit eine Dipolbindung zwischen einer OH-Gruppe des Hydrochinons und einem Anion des Trärgitters an bei mehr oder weniger senkrechter Stellung der Hydrochinonmoleküle auf der Unterlage. Maßgebend für die von Royer beobachtete Verwachsung nach dem Gesetz

$$(10\bar{1}0)_H // (100)_K, [0001]_H // [\hat{1}00 \ 111]_K$$

sind dann die kürzesten Ketten gleich geladener Ionen. Seifert verweist noch besonders darauf, daß die Parameterdifferenz in der einen Richtung mit 0,7% sehr gering ist und hält es für wahrscheinlich, daß nur deshalb eine solche Verwachsung möglich sei.

Zu dem negativen Ergebnis Royers bei den Aufwachsungsversuchen mit Bernsteinsäure und Kampfer, die ebenso wie Hydrochinon Dipolmomente besitzen, nimmt Seifert in diesem Zusammenhang keine Stellung.

B. Neue Ergebnisse.

I. Erfolgreiche Aufwachsungsversuche mit Phenolen auf den Carbonaten der Kalkspatreihe und Natriumnitrat.

1. Die regelmäßige Verwachsung von α -Hydrochinon mit den Carbonaten der Kalkspatreihe und Natriumnitrat.



Royer konnte bei seinen Untersuchungen über die regelmäßige Aufwachsung des β -Hydrochinons aus Methylalkohol lediglich auf Calcit und NaNO_3 eine Orientierung erzielen und betont besonders, daß eine Orientierung auf den anderen Carbonaten der Kalkspatreihe nicht eintritt. Zur Erklärung dieses negativen Ergebnisses verweist Royer darauf, daß der Parameterwert längs der längeren Diagonalen von (100) bei diesen Carbonaten kleiner als bei Calcit ist und infolgedessen die Differenz zwischen dem vorgenannten Parameterwert und dem von [0001] des Hydrochinons zu groß sei, um eine Orientierung zu ermöglichen.

Eine im Rahmen der vorliegenden Untersuchung durchgeführte Nachprüfung der Angaben von Royer unter Verwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel konnte diese nur bestätigen. Hydrochinon lieferte bei diesen Versuchen auf den Spaltflächen von Calcit und Natriumnitrat regelmäßige Aufwachsungen in der von Royer angegebenen Stellung von bemerkenswerter Güte, während auf den Spaltflächen der anderen Carbonate der Kalkspatreihe auch bei wiederholten Versuchen keinerlei Orientierung festzustellen war.

Die Versuche wurden daraufhin unter Anknüpfung an die Versuche von Sloat und Menzies (9) über die orientierte Verwachsung der Alkalihalogenide, bei denen sich eine bedeutende Ausdehnung des Toleranzintervalls beim Übergang von Lösungsmitteln mit höheren zu solchen von niedriger Dielektrizitätskonstante ergab, unter Verwendung von Lösungsmitteln der letzterwähnten Art fortgesetzt. Dabei wurde eine Orientie-

ung des Hydrochinons aus folgenden Lösungsmitteln auf den Spaltflächen aller Carbonate der Kalkspatreihe und NaNO_3 erhalten.

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante
Benzol	2,28
Amyläther	3,08
Chloroform	5,2
Äthylenchlorid	10,4

Um Trugschlüsse zu vermeiden, die durch Einschlüsse des jeweils als Trägerkristall benutzten Carbonats an einem anderen Carbonat der Kalkspatreihe bedingt sein könnten, wurden nur sorgfältig ausgewählte Kristalle folgender Herkunft zu den Versuchen herangezogen:

Kalkspat	Island
Dolomit	Binnental
Eisenspat	Grönland
Manganspat	Grube Wolf, Herdorf/Sieg
Magnetit	Pfischthal
Zinkspat	Altenberg b. Aachen

Die Aufwachsung gelingt sowohl aus Lösungen, die bei Zimmertemperatur gesättigt sind, als auch aus heiß gesättigten Lösungen. Bei Zimmertemperatur ist die Löslichkeit des Hydrochinons in den genannten Lösungsmitteln zwar sehr gering. Aus diesen stark verdünnten Lösungen gelingt die Aufwachsung aber besonders gut.

Da Hydrochinon je nach den Abscheidungsbedingungen in verschiedenen Modifikationen auftritt, konnte die auf den Carbonaten der Kalkspatreihe und Natriumnitrat erzielte Aufwachsung nicht ohne weiteres auf eine Erweiterung des Toleranzbereichs für die von Royer beobachtete Aufwachsung der β -Modifikation unter dem Einfluß der Verwendung von Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante zurückgeführt werden. Es mußte vielmehr geprüft werden, welche Modifikation des Hydrochinons sich aus dem benutzten Lösungsmittel abscheidet.

Schon das Bild, das die aus den erwähnten Lösungsmitteln sich abscheidenden Hydrochinonkriställchen unter dem Mikroskop bieten, machte es wahrscheinlich, daß hier nicht die β -Modifikation vorliegt. Die aus den genannten Lösungsmitteln sich abscheidenden Hydrochinonkriställchen zeigen, verglichen mit den aus Methanol erhaltenen Kriställchen von gedrungen säuliger Form einen ausgesprochen nadeligen Habitus. Dieser letztere Habitus wird von W. A. Caspari (11) als besonders charakteristisch

für das trigonal-rhomboedrisch (C_{3i}^1) kristallisierende α -Hydrochinon angegeben, während das trigonal-polar (C_3^1) kristallisierende β -Hydrochinon nach den Angaben a. a. O. demgegenüber dazu neigt, Prismen zu bilden, die im Vergleich zur Länge ziemlich dick sind. Danach spricht also der Habitus der bei den vorliegenden Versuchen aus Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante erhaltenen Kristalle bereits für das Vorliegen der α -Modifikation.

Dieser Befund konnte auf röntgenographischem Wege gestützt werden. Fig. 1a zeigt die Pulveraufnahme von α -Hydrochinon, das nach der An-

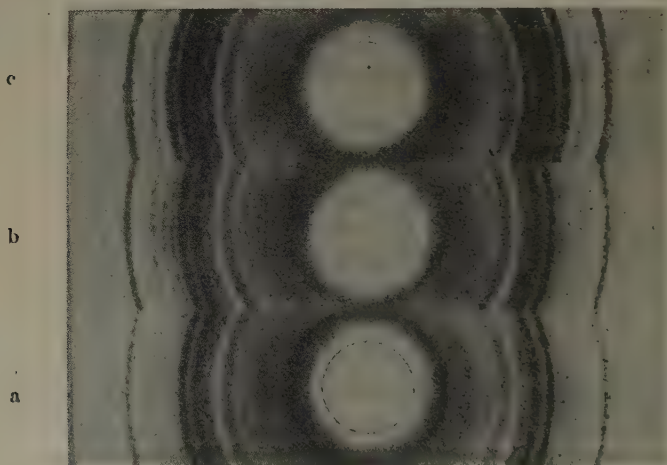


Fig. 1a—c. Pulveraufnahme von a) α -Hydrochinon, b) Hydrochinon, kristallisiert aus Benzol, c) β -Hydrochinon. (Eisenantikathode, 32 KV, Kameraradius 115 mm.)

gabe von Caspari durch langsames Verdunsten einer wässrigen, mit etwas Kaliumbisulfit versetzten Lösung bei Zimmertemperatur gewonnen wurde. Fig. 1c gibt die Pulveraufnahme des nach Caspari durch langsames Verdunsten einer methyllkoholischen Lösung bei Zimmertemperatur erhaltenen β -Hydrochinons wieder. Der Vergleich mit der Pulveraufnahme der aus einer heiß gesättigten Lösung von Hydrochinon aus Benzol erhaltenen Kristalle (Fig. 1b) zeigt deren Identität mit α -Hydrochinon. Ebenso sind die Pulveraufnahmen der aus Lösungen des Hydrochinons in Amylätber, Chloroform und Äthylenchlorid erhaltenen Kristalle mit den des α -Hydrochinons identisch.

Die nadeligen Kriställchen des α -Hydrochinons ordnen sich bei der Aufwachsung auf den Carbonaten der Kalkspatreihe und auf Natriumnitrat mit [0001] parallel der längeren Diagonalen des Rhombus von (100) an.

Der Parameter des α -Hydrochinons in der Richtung der c -Achse [0001] beträgt 5,62 Å, in der Richtung senkrecht dazu in (10 $\bar{1}$ 0) 22,06 Å. Die Parameterwerte in den entsprechenden Richtungen der Spaltflächen des Natriumnitrats sowie der rhomboedrischen Carbonate ergeben sich aus untenstehender Tabelle. Es liegt also nahe anzunehmen, daß das α -Hydrochinon mit (10 $\bar{1}$ 0) auf der Rhomboederfläche aufwächst. Die Verwachsungen sind infolge der sehr kleinen Dimension der Hydrochinonkriställchen zur photographischen Wiedergabe schlecht geeignet. Die Maschenverhältnisse der

Verwachsungsebenen sind für die Verwachsung von α -Hydrochinon mit Calcit in Fig. 2a und b wiedergegeben.

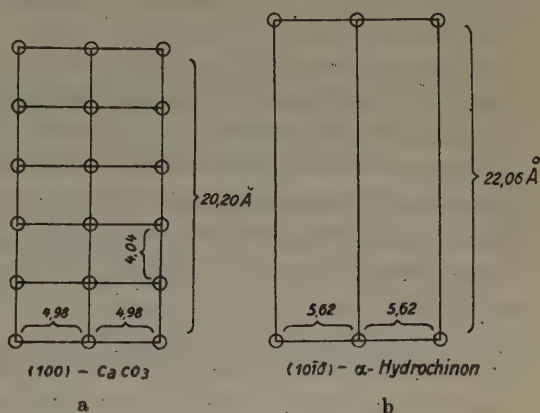


Fig. 2.

	$\frac{d_1}{2}$	$\frac{d_2}{2}$	$n \cdot \frac{d_1}{2}$	n	Δd_1	Δd_2
Natriumnitrat	4,04 Å	5,06 Å	20,20 Å	5	9,5%	11,1%
Kalkspat	4,04 "	4,98 "	20,20 "	5	9,5 "	12,9 "
Dolomit	3,84 "	4,84 "	23,04 "	6	4,2 "	16,2 "
Eisenspat	3,74 "	4,74 "	22,44 "	6	1,7 "	18,6 "
Manganspat	3,76 "	4,72 "	22,56 "	6	2,2 "	19,0 "
Zinkspat	3,68 "	4,66 "	22,08 "	6	identisch	20,6 "
Magnesit	3,76 "	4,63 "	22,56 "	6	2,2%	21,4 "
α -Hydrochinon	$c = 5,62 \text{ Å} \quad a = 22,06 \text{ Å}$					

$\frac{d_1}{2}$ = kleinster Abstand zweier gleich geladener Ionen in der Richtung der „kurzen“ Diagonale von (100),

$\frac{d_2}{2}$ = kleinster Abstand zweier gleich geladener Ionen in der Richtung der „langen“ Diagonale von (100),

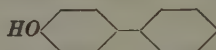
$n \cdot \frac{d_1}{2}$ = für die Verwachsung in Richtung der „kurzen“ Diagonale maßgeblicher, multipler Parameterwert,

Δd_1 = Parameterdifferenz in Prozenten bezogen auf Nitrat bzw. Carbonat zwischen $n \cdot \frac{d_1}{2}$ und a von α -Hydrochinon,

Δd_2 = Parameterdifferenz in Prozenten bezogen auf Nitrat bzw. Carbonat zwischen $\frac{d_2}{2}$ des Carbonats bzw. Nitrats und c von α -Hydrochinon.

Die Tabelle zeigt für die Toleranz bedeutende Werte. Für Kalkspat betragen z. B. die Toleranzwerte $\Delta d_1 = 9,5\%$, $\Delta d_2 = 12,9\%$, für Magnesit $\Delta d_1 = 2,2\%$, $\Delta d_2 = 21,4\%$. Dabei sind bei der Aufwachsung, namentlich aus den Lösungsmitteln mit den niedrigsten Dielektrizitätskonstanten, das ist Benzol, Amyläther und Chloroform, die Verwachsungen von derartiger Güte, daß mit noch bedeutend höheren Toleranzwerten gerechnet werden könnte, wenn entsprechende Carbonate zur Verfügung stünden. Die Toleranzwerte für Δd_2 fallen damit für diese Verwachsung unter Beteiligung einer organischen Verbindung in den Bereich der Toleranzwerte, wie sie Sloat und Menzies a. a. O. für die orientierte Verwachsung der Alkalihalogenide untereinander unter Verwendung von Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante feststellten. So beträgt z. B. die Toleranz für die von den genannten Autoren gefundene orientierte Verwachsung von *KCl* mit *RbJ* 16,56%, für diejenige von *NaCl* mit *RbJ* sogar 30,06%.

2. Die regelmäßige Verwachsung von *p*-Oxydiphenyl mit Calcit.



Diese Aufwachsung möge hier als Beispiel für die regelmäßige Aufwachsung eines Phenols dienen, das anders als die zweiwertigen Phenole, Hydrochinon und *p, p'*-Dioxydiphenyl, nur eine phenolische Hydroxylgruppe führt, also zu den einwertigen Phenolen gehört. Das *p*-Oxydiphenyl (F. P. 164—165°) konnte aus einer Lösung in Chloroform auf der Spaltfläche von Calcit regelmäßig zur Verwachsung gebracht werden.

Die nadeligen Kriställchen verwachsen mit (100) des Trägerkristalls in der Weise, daß deren Längsachse der längeren Diagonale des Rhombus der Trägerfläche parallel verläuft.

Eine kristallographische Untersuchung des *p*-Oxydiphenyls liegt noch nicht vor. Bisherige Versuche, für eine derartige Untersuchung geeignetes Kristallmaterial zu erhalten, blieben erfolglos. Mit Rücksicht auf die mangelnden Strukturdaten für das *p*-Oxydiphenyl wurde auf Aufwachsungsversuche auf anderen Carbonaten der Kalkspatreihe verzichtet.

3. Die regelmäßige Verwachsung von 3-Oxypyren mit Calcit.



Ebenso wie *p*-Oxydiphenyl gehört auch das 3-Oxypyren zu den einwertigen Phenolen.

Die regelmäßige Aufwachsung auf der Spaltfläche des Calcits ist leicht aus einer kalt gesättigten Lösung in Benzol oder Chloroform im Tropfenversuch zu er-

halten. Die nadeligen Kristalle (F. P. 176°) orientieren sich ebenso wie die der anderen orientiert verwachsenden Phenole mit ihrer Längsachse parallel der längeren Diagonale von (100) des Calcits. Kristallographische Untersuchungen liegen auch für das 3-Oxypyren nicht vor. Auch hier gelang es bisher nicht, für kristallographische Zwecke geeignete Kristalle zu züchten.

II. Erfolglose Aufwuchsversuche mit organischen Hydroxylverbindungen, deren Hydroxyle sich chemisch anders verhalten als die der orientiert verwachsenden Phenole.

Nachdem durch die vorliegenden Untersuchungen die Verwachsungstypen Phenol-Carbonat der Kalkspatreihe und Phenol-Natriumnitrat mit einer Reihe von Beispielen belegt waren, erschien es von Interesse, die Untersuchung auf organische Verbindungen mit solchen Hydroxylgruppen auszudehnen, die sich von den Hydroxylgruppen der untersuchten Phenole in ihrer chemischen Natur unterscheiden. Eine Sichtung der Literatur über die bisher vorliegenden Strukturdaten zeigte, daß unter den Verbindungen der genannten Art mit bekannter Gitterstruktur das Naphthazarin sowie *d*-Glukose, Bernsteinsäure und Salicylsäure innerhalb der für die regelmäßige Aufwachsung von α -Hydrochinon auf den Carbonaten der Kalkspatreihe ermittelten Toleranzgrenze die formalgeometrischen Voraussetzungen für eine regelmäßige Aufwachsung auf den erwähnten Carbonaten erfüllen.

1. Naphthazarin auf Dolomit und Magnesit.



Die beiden phenolischen Hydroxylgruppen des Naphthazarins besitzen gegenüber den phenolischen Hydroxylgruppen der regelmäßig verwachsenden Phenole die Besonderheit, daß eine intramolekulare Affinitätsbeziehung zwischen deren Wasserstoff und den beiden Sauerstoffen des chinoiden Kerns vorliegt. Die Natur dieser Affinitätsbeanspruchung wird unten noch näher besprochen werden. Nach den Untersuchungen von J. Palacios und R. Salvia (12) ist für das monoklin kristallisierende Naphthazarin

$$\begin{aligned} a &= 3,85 \text{ \AA} \\ b &= 8,02 \text{ \AA} \quad \beta = 97^\circ 6' \\ c &= 14,5 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Aufwuchsversuche wurden aus benzolischer Lösung vorgenommen. Als Trägergitter dienten Dolomit und Magnesit.

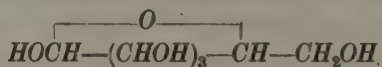
In der Spaltfläche dieser Carbonate liegen rechtwinklige Maschen, deren Eckpunkte durch gleich geladene Ionen besetzt sind, von folgenden Dimensionen vor:

Dolomit	$3,84 \cdot 9,68 \text{ \AA} (2 \cdot 4,84 \text{ \AA})$
Magnesit	$3,76 \cdot 9,26 \text{ \AA} (2 \cdot 4,63 \text{ \AA})$

Durch die Differenz zwischen den vorgenannten Parametern der beiden Carbonate und den Parametern a und b des Naphthazarins werden die für die regelmäßige Verwachsung von α -Hydrochinon aus Lösungsmitteln von niedriger Dielektrizitätskonstante mit den Carbonaten der Kalkspatreihe ermittelten Toleranzen bei weitem nicht ausgenutzt. Der eine Parameter des Dolomits stimmt mit a von Naphthazarin praktisch vollkommen überein. Δd_2 beträgt 17,2%. Für Magnesit beträgt $\Delta d_1 = 2,4\%$ und $\Delta d_2 = 13,2\%$.

Trotzdem konnte bei zahlreichen Aufwachsungsversuchen keine Orientierung des sich in dünnen Nadelchen abscheidenden Naphthazarins auf der Spaltfläche der erwähnten Carbonate beobachtet werden.

2. d -Glukose auf Calcit.



Die Hydroxylgruppen der d -Glukose sind im Gegensatz zu denen der Phenole von alkoholischer Natur, also von weniger saurem Charakter. Die d -Glukose kristallisiert rhombisch. Nach den Untersuchungen von J. Hengstenberg und H. Mark (13) hat die Zelle die Dimensionen

$$\begin{aligned} a &= 10,40 \text{ \AA} \\ b &= 14,89 \text{ \AA} \\ c &= 4,99 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Als Trägerfläche für die Aufwachsung diene die Spaltfläche von Calcit. In dieser Fläche liegt eine rechtwinklige Masche, deren Eckpunkte mit gleichnamigen Ionen besetzt sind, mit folgenden Dimensionen vor:

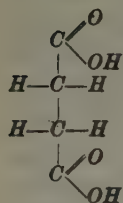
$$\text{Calcit} = 4,98 \text{ \AA} \cdot 16,16 \text{ \AA} (4 \cdot 4,04 \text{ \AA}).$$

Für die Ebene $b \cdot c$ der d -Glukose besteht also nach der Richtung c praktisch vollkommene Gitterübereinstimmung mit einem Parameter der Fläche (100) von Calcit, in der Richtung b beträgt die Parameterdifferenz 7,9%.

Die Aufwachsungsversuche wurden mit einer bei 45° gesättigten Lösung der d -Glukose aus Alkohol, d. h. mit dem gleichen Lösungsmittel vorgenommen, aus dem Hengstenberg und Mark die Kristalle für ihre Strukturuntersuchung gewannen.

Eine Orientierung konnte nicht beobachtet werden. Demgegenüber wächst β -Hydrochinon aus methylalkoholischer Lösung glatt auf der Spaltfläche von Calcit bei einer Parameterdifferenz von $\Delta d_1 = 0,7\%$ und $\Delta d_2 = 11,1\%$ regelmäßig auf. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß für Methanol ε mit 32 wesentlich höher ist als für Äthylalkohol mit $\varepsilon = 25$.

3. Bernsteinsäure auf Calcit.



Die den Carboxylgruppen der Bernsteinsäure angehörenden Hydroxylgruppen zeichnen sich gegenüber denen der regelmäßig aufwachsenden Phenole durch eine höhere Acidität aus.

In der unter 135° stabilen Modifikation der Bernsteinsäure liegt nach den Untersuchungen von J. Verweel und C. H. MacGillavry (14) eine rechtwinklige Gittermasche mit den Dimensionen

$$a = 5,10 \text{ \AA}$$

$$b = 8,88 \text{ »}$$

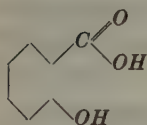
vor. Calcit besitzt in der Spaltfläche eine rechtwinklige Gittermasche mit den Dimensionen

$$4,98 \text{ \AA} \cdot 8,08 (2 \cdot 4,04 \text{ \AA}).$$

Die Parameterdifferenzen betragen hier $\Delta_1 = 2,4\%$ und $\Delta_2 = 10\%$. Diese Werte liegen also durchaus innerhalb des für die regelmäßige Aufwachsung von α -Hydrochinon auf Carbonaten der Kalkspatreihe festgestellten Toleranzbereiches.

Trotzdem war eine Aufwachsung von Bernsteinsäure auf der Spaltfläche von Calcit aus heißem Amyläther, in der die Säure zwar nur wenig, aber für den vorliegenden Zweck doch hinreichend löslich ist, nicht zu erzielen.

4. Salicylsäure auf Eisenspat.



Zwischen dem Wasserstoff des phenolischen Hydroxyls der Salicylsäure und dem Carbonylsauerstoff der Carboxylgruppe liegt eine intramolekulare Affinitätsbeziehung der Art vor, wie sie oben beim Naphthazarin angedeutet wurde. Das Hydroxyl der Carboxylgruppe besitzt die für ein solches Hydroxyl charakteristisch hohe Acidität.

Die Dimensionen der monoklinen Zelle der Salicylsäure betragen nach W. H. Bragg (15)

$$a = 11,56 \text{ \AA}$$

$$b = 11,22 \text{ »}$$

$$c = 4,93 \text{ »}$$

$$\beta = 91^\circ 20'$$

Eisenspat besitzt in der Spaltfläche eine rechtwinklige Masche mit den Dimensionen

$$4,74 \text{ \AA} \cdot 11,22 \text{ \AA} (3 \cdot 3,74 \text{ \AA}).$$

Nach einer Dimension besteht also hier praktisch vollkommene Übereinstimmung. Konnte man danach bereits auf Grund der von W. Heintze (16) und L. Royer (17) mitgeteilten Ergebnisse über regelmäßige Verwachsungen eindimensional analoger Partner die formalgeometrischen Voraussetzungen für eine regelmäßige Aufwachsung der Salicylsäure auf Eisenspat als gegeben ansehen, so kommt noch hinzu, daß $\angle \beta$ für Salicylsäure nur $91^\circ 20'$ und die Parameterdifferenz zwischen c der Salicylsäure und dem einen Parameter der oben erwähnten Masche des Eisenspats nur 4% beträgt. Eine regelmäßige Aufwachsung von Salicylsäure auf der Spaltfläche von Eisenspat war indessen auch aus benzolischer Lösung nicht zu erzielen.

C. Über die Natur der Kräfte zwischen dem Carbonat- bzw. Nitratgitter und dem Gitter der orientiert aufwachsenden Phenole.

Fassen wir das Ergebnis der neuen Aufwachsungsversuche mit organischen Hydroxylverbindungen und Carbonsäuren nochmals kurz zusammen:

Für die orientierte Verwachsung von Phenolen mit Carbonaten der Kalkspatreihe bzw. Natriumnitrat liegt eine Reihe von Beispielen vor, und zwar sowohl für einwertige Phenole, d. h. solche mit nur einer phenolischen Hydroxylgruppe, wie *p*-Oxydiphenyl und 3-Oxypyren, als auch für zweiwertige Phenole, d. h. Phenole mit zwei phenolischen Hydroxylgruppen, wie α - und β -Hydrochinon sowie *p*, *p'*-Dioxydiphenyl. Unter den gleichen Bedingungen durchgeführte Aufwachsungsversuche mit Naphthazarin, *d*-Glukose, Bernsteinsäure und Salicylsäure auf Carbonaten der Kalkspatreihe blieben trotz des Vorliegens der formalgeometrischen Voraussetzungen erfolglos.

Diese letztgenannten Verbindungen gehören zu denjenigen, »die in Lösung Ionen zu bilden vermögen« und genügen damit hinsichtlich des Bindungszustandes den von Royer angenommenen Bedingungen für die Entstehung regelmäßiger Verwachsungen mit Kristallgittern der genannten Art. Ferner handelt es sich bei diesen Verbindungen um Dipolmoleküle mit polaren OH-Gruppen und damit um Gruppen der Art, wie sie von H. Seifert z. B. für die Verknüpfung des Hydrochinongitters mit dem Kalkspatgitter verantwortlich gemacht werden.

Die *OH*-Gruppen der nicht regelmäßig verwachsenden organischen Verbindungen unterscheiden sich aber, wie oben bereits ausgeführt, in der chemischen Natur von den *OH*-Gruppen der regelmäßig verwachsenden Phenole. Die Wasserstoffe der phenolischen *OH*-Gruppen im Naphthazarin und in der Salicylsäure unterliegen einer innermolekularen Affinitätsbeanspruchung. Die Hydroxylgruppen der *d*-Glukose sind alkoholischer Natur, besitzen also geringere Protonenbeweglichkeit (Acidität) als die phenolische Hydroxylgruppe. Umgekehrt ist die Protonenbeweglichkeit der *OH*-Gruppen in den Carboxylgruppen der Bernsteinsäure und der Carboxylgruppe der Salicylsäure höher als in den *OH*-Gruppen der regelmäßig verwachsenden Phenole.

Die nicht regelmäßig verwachsenden organischen Hydroxylverbindungen unterscheiden sich also im Verhalten des Wasserstoffs ihrer Hydroxylgruppen von den regelmäßig verwachsenden Phenolen. Diesem Wasserstoff dürfte danach eine besondere Bedeutung für die Verknüpfung der Bausteine der regelmäßig verwachsenden Gitter in den Verwachsungsebenen bei der regelmäßigen Verwachsung zwischen Phenolen und Carbonaten der Kalkspatreihe bzw. Natriumnitrat zukommen.

Die Fähigkeit des Wasserstoffs, andere Atome durch eine »Wasserstoffbrücke« zu verknüpfen, ist aus dem Erfahrungsbereich der Chemie schon seit langem bekannt und findet in neuester Zeit immer mehr Beachtung. Hier sei nur auf die Bedeutung des Hydroxylwasserstoffs für die Entstehung zahlreicher Molekülverbindungen verwiesen. Reiches Material über derartige Fälle wurde namentlich von P. Pfeiffer (18) gesammelt. Als Beispiel seien die von dem genannten Autor untersuchten Molekülverbindungen von Phenolen mit Sarkosinanhidrid (19) angeführt. Während Phenole wie *p*-Kresol, Brenzkatechin und α - sowie β -Naphthol mit Sarkosinanhidrid zu Molekülverbindungen zusammentreten, liefert der Methyläther des α -Naphthols keine Molekülverbindung mit Sarkosinanhidrid. Es kann daher nur der Hydroxylwasserstoff der Phenole die Verknüpfung der Komponenten dieser Molekülverbindungen bewirken.

Das Bestreben zur Bildung von *H*-Brücken ist am größten zwischen *O* und *O* sowie zwischen *O* und *N*, hingegen nur gering zwischen *N* und *N* sowie *S* und *Cl* mit anderen Atomen (20).

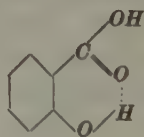
Hiernach wäre also für eine Verknüpfung des Phenolgitters mit dem Carbonat- bzw. Nitratgitter durch Wasserstoffbrücken bei der beobachteten regelmäßigen Verwachsung von Phenolen mit den Carbonaten der Kalkspatreihe und Natriumnitrat die Verknüpfungsstelle bei einem Sauerstoff des Carbonat- bzw. Nitratanions zu suchen. Die fast senkrechte Stel-

lung z. B. des Hydrochinonmoleküls zur Unterlage würde mit dem Vorliegen einer Wasserstoffbrücke gut übereinstimmen.

Besonders bemerkenswert im vorliegenden Zusammenhang erscheint, daß nach dem Befund von H. Meerwein (20) bei der Wechselwirkung zwischen *OH*-Verbindungen und Äthern die Art der entstehenden Beziehungen von der Protonenbeweglichkeit, d. h. also der Acidität der *OH*-Verbindungen abhängt. Während zwischen Phenol bzw. Kresol und Dimethyläther stabile Wasserstoffbrücken ausgebildet werden, vermögen Methanol mit seiner alkoholischen Hydroxylgruppe und *p*-Nitrophenol mit seiner Hydroxylgruppe, die eine höhere Acidität aufweist als die der Phenole bzw. Kresole, keine definierte Beziehung zum Dimethyläther einzugehen.

Diese Abhängigkeit der Art der entstehenden Beziehung von der Acidität der *OH*-Verbindungen in den vorerwähnten Fällen erinnert zwingend an das Verhalten der organischen Hydroxylverbindungen und Carbonsäuren bei der Aufwachsung auf den Carbonaten der Kalkspatreihe. Nur bei Verbindungen mit phenolischer Hydroxylgruppe wurde eine regelmäßige Aufwachsung beobachtet. Die Glukose mit ihren weniger sauren, alkoholischen Hydroxylgruppen und z. B. die Bernsteinsäure mit den stärker sauren, den Carboxylgruppen angehörenden Hydroxylgruppen liefern keine regelmäßigen Verwachsungen. Ebenso vermag die der Carboxylgruppe angehörende Hydroxylgruppe der Salicylsäure keine regelmäßige Verwachsung dieser Verbindung zu bewirken.

Auf die innermolekulare Affinitätsbeanspruchung des Hydroxylwasserstoffs im Naphthazarin und in der Salicylsäure wurde oben bereits aufmerksam gemacht. In diesen Fällen liegt innermolekulare Wasserstoffbrückenbildung (»Scherenbindung«) vor.



Die innermolekulare Scherenbindung geht aber im allgemeinen der Assoziation mit anderen Molekülen vor (21), so daß das negative Ergebnis des Aufwachsungsversuchs mit Naphthazarin gegenüber dem positiven Ergebnis mit anderen Phenolen ebenfalls die Annahme nahelegt, daß die regelmäßigen Aufwachsungen von Phenolen auf Kristallgittern der erwähnten Art die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem Sauerstoff der phenolischen Hydroxylgruppe und dem Sauerstoff des Trägergitters zur Voraussetzung haben.

Das negative Ergebnis der Aufwachsungsversuche mit Salicylsäure wäre danach einerseits darauf zurückzuführen, daß der Wasserstoff der phenolischen Hydroxylgruppe infolge der innermolekularen Scherenbindung mit dem Carbonylsauerstoff der benachbarten Carboxylgruppe nicht zur Bildung der zwischenmolekularen *H*-Brücke zu dem Sauerstoff des Carbonatanions befähigt ist, während die Acidität des Hydroxyls der Carboxylgruppe für die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zu hoch ist.

Zusammenfassend ergibt sich, daß das Verhalten der untersuchten organischen Hydroxylverbindungen im Aufwachsungsversuch in mannigfaltiger Beziehung dafür spricht, daß die regelmäßigen Aufwachsungen von Phenolen auf den Carbonaten der Kalkspatreihe auf die Ausbildung einer *H*-Brücke zwischen dem Sauerstoff des phenolischen Hydroxyls und einem Sauerstoff des Carbonatanions zurückzuführen ist.

Die Entstehung regelmäßiger Verwachsungen von Phenolen mit den Carbonaten der Kalkspatreihe wäre durch den Nachweis einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Sauerstoff der phenolischen Hydroxylgruppe und einem Sauerstoff des Carbonatanions eines Carbonats der Kalkspatreihe bzw. des Natriumnitratanions auf eine Bindungsart zurückgeführt, deren Bedeutung für eine Reihe von Kristallgittern in der Kristallchemie bereits erkannt wurde. So ist z. B. beim Oxalsäuredihydrat (22), dem Dioxopiperazin (23), dem sauren Kaliumphosphat (24) und dem Natriumbicarbonat (25) die Wasserstoffbrücke sichergestellt. Auch beim Eis werden Wasserstoffbrücken angenommen (26). Sehr wahrscheinlich spielt die Wasserstoffbrücke auch beim Kristall der Fettsäuremoleküle und bei Eiweißkörpern eine Rolle (26).

Der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Krefeld-Uerdingen, bin ich für die Überlassung der Chemikalien, Herrn Dr. Martens, Krefeld, für die Herstellung der Pulveraufnahmen zu großem Dank verpflichtet.

Schriftenverzeichnis.

1. O. Lehmann, Molekularphysik, Bd. I, S. 400ff., Leipzig 1888.
2. M. P. Gaubert, Bull. Soc. franç. Minéral. **235** (1932) 273.
3. L. Royer, C. R. Acad. Sci. Paris **196** (1933) 282—284.
4. C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc. London [A] **141** (1933) 567—593.
5. J. Willems, Z. Kristallogr. **100** (1938) 272.
6. J. Willems, Kolloid-Z. **90** (1940) 298—301.
7. L. Royer, Bull. Soc. franç. Minéral. **51** (1928) 7—159.
8. L. Royer, C. R. Acad. Sci. Paris **198** (1934) 949—951.
9. C. A. Sloat und A. W. C. Menzies, J. physic. Chem. **36** (1931) 2005—2021.
10. H. Seifert, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **20** (1936) 428.
11. W. A. Caspari, J. chem. Soc. London **129** (1926) 2944—2948.

12. J. Palacios und R. Salvia, An. Soc. españ. Fisica Quim. **32** (1934) 49—52.
13. J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Kristallogr. **72** (1929) 301—308.
14. H. J. Verweel und C. H. MacGillavry, Z. Kristallogr. **102** (1939) 60—70.
15. W. H. Bragg, J. chem. Soc. London **121** (1922) 2766—2787.
16. W. Heintze, Z. Kristallogr. (A) **97** (1937) 244—251.
17. L. Royer, C. R. Acad. Sci. Paris **205** (1937) 1418—1420.
18. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., Stuttgart 1927.
19. P. Pfeiffer und L. Wang, Angew. Chem. **40** (1927) 983.
20. H. Meerwein, nach einem Vortrag, zit. in B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie (vgl. 21).
21. Vgl. B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Neue Folge, Heft 40, Stuttgart 1938, S. 168.
22. Brill, Hermann und Peters, Naturwiss. **27** (1939) 677.
23. R. B. Corey, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1595.
24. J. West, Z. Kristallogr. **74** (1930) 306.
25. W. A. Zachariasen, J. chem. Physics **1** (1933) 634.
26. J. D. Bernal und R. H. Fowler, J. chem. Physics **1** (1933) 515, 548.

Eingegangen am 27. Juli 1942.

Strukturbericht:

31. Titelsammlung.

(1. Juli bis 31. Oktober 1942.)

Bearbeitet von G. Menzer, Berlin-Dahlem.

I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

E. N. da C. Andrade, The mechanical properties of solids. *Nature* [London] **148** (1941) 520—525, 4 Fig.

E. N. da C. Andrade, W. T. Astbury, K. Lonsdale u. a., Sir William Bragg. *Nature* [London] **149** (1942) 346—351. — Nachruf.

D. Balarew (experimentell bearbeitet mit E. Aleksiew), Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, IX. *Kolloid-Z.* **99** (1942) 291—293, 1 Fig.

R. M. Barrer, Transition state theory of diffusion in crystals. *Trans. Faraday Soc.* **38** (1942) 78—85, 2 Fig.; A note and a correction. *Trans. Faraday Soc.* **38** (1942) 214.

C. J. F. Böttcher, Die Polarisierbarkeit der Ionen. *Chem. Weekbl.* **39** (1942) 182—186 [zit. nach *Chem. Zbl.* **113** (1942) II 1097].

M. Born, K. Lonsdale, H. Smith, Quantum theory and diffuse X-ray reflexions. *Nature* [London] **149** (1942) 402—405.

L. Bragg, A theory of the strength of metals. *Nature* [London] **149** (1942) 511—513, 2 Fig.

W. H. Bragg, Diffuse spots in X-ray crystal photographs. *Nature* [London] **148** (1941) 112.

A. Charlesby, H. Wilman, Extra spots in electron diffraction patterns. *Nature* [London] **149** (1942) 411—412, 2 Fig.

J. R. Clarkson, The measurement by ionization methods of real energy absorption from an X-ray beam. *Phil. Mag.* [7] **31** (1941) 437—451, 9 Fig.

C. A. Coulson, Momentum distribution in molecular systems. Part I. The single bond. *Proc. Cambr. phil. Soc.* **37** (1941) 55—66, 3 Fig.; C. A. Coulson and W. E. Duncanson, Part II. Carbon and the C—H bond. *Proc. Cambr. phil. Soc.* **37** (1941) 67—73, 3 Fig.; C. A. Coulson, Part III. Bonds of higher order. *Proc. Cambr. phil. Soc.* **37** (1941) 74—81, 3 Fig.

U. Dehlinger, Die verfestigende Wirkung der verborgenen elastischen Spannungen. *Z. Metallk.* **34** (1942) 197—199.

U. Dehlinger, Das Fließen der Metalle. *Ber. naturforsch. Ges. Freiburg* **37** (1942) 184—186 [zit. nach *Chem. Zbl.* **113** (1942) II 375].

R. Fricke, Oberflächenenergie und Sublimationswärme fester Stoffe. *Naturwiss.* **30** (1942) 544—545.

R. Fürth, The stability of crystal lattices. V. Experimental evidence on recent theories of the equation of state and the melting of solids. *Proc. Cambr. phil. Soc.* **37** (1941) 34—54, 4 Fig.;

VI. The properties of matter under high pressure and the lattice theory of crystals. *Proc. Cambr. phil. Soc.* **37** (1941) 177—185, 3 Fig.

W. H. George, Raman's theory of specific heat of crystals. *Nature [London]* **149** (1942) 540—542.

A. Gott, Thermische Gitterdehnung und makroskopische Ausdehnung von Alkalihalogenidschmelzflußkristallen. *Ann. Physik* [5] **41** (1942) 520—536, 8 Fig.

G. Hägg, Some notes on MX_2 layer lattices with close-packed X atoms. *Arkiv Kemi, Min. Geol.* **16 B** (1942) Nr. 3, 1—6.

□ A. Hautot et J. Farineau, Application de la spectrographie des rayons X à l'étude de l'état métallique. I. Paris, Hermann, 56 S. [zit. nach Chem. Zbl. **113** (1942) II 864].

K.-H. Hellwege, Zur Ausmessung atomarer Strahlungsfelder in Kristallen. *Z. Physik* **119** (1942) 325—333, 3 Fig.

G. F. Hüttig, Die Reaktionsarten von dem Typus $A \text{ starr} + B \text{ starr} \rightarrow AB \text{ starr}$. IV. Zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind. *Kolloid-Z.* **99** (1942) 262—277, 2 Fig.

H. A. Jahn, Diffuse scattering of X-rays by crystals. The Faxén-Waller theory and the surfaces of isodiffusion for cubic crystals. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **179** (1942) 320—340, 4 Fig.

R. Kaischew, L. Keremidtschiew und I. N. Stranski, Über Wachstumsvorgänge an Kadmium- und Zinkkristallen und deren Bedeutung für die Ermittlung der zwischen den Gitteratomen wirksamen Kräfte. *Z. Metallk.* **34** (1942) 201—205, 15 Fig.

W. Kossel, Gerichtete chemische Vorgänge (Auf- und Abbau von Kristallen). *Chem.* **55** (1942) 265 (Vortragsreferat).

J. W. Linnett, The relation between potential energy and interatomic di-

stance in some diatomic molecules. II. *Trans. Faraday Soc.* **38** (1942) 1—9, 2 Fig.

K. Lonsdale, Extra reflexions from the two types of diamond. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **179** (1942) 315—320, 6 Tafeln.

K. Lonsdale, H. Smith, Diffuse X-ray diffraction from the two types of diamond. *Nature [London]* **148** (1941) 112—113, 8 Fig.

K. Lonsdale, H. Smith, X-ray study of the elastic constants of metals. *Nature [London]* **149** (1942) 21—22.

S. Melmore, Open packing of spheres. *Nature [London]* **149** (1942) 412, 2 Fig.

A. R. Miller and J. K. Roberts, The theory of adsorption of gases on solids when the potential energy varies continuously over the surface. *Proc. Cambr. phil. Soc.* **37** (1941) 82—94, 6 Fig.

W. Nowacki, Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften kristallisierter Verbindungen. I. Die Verteilung der Kristallstrukturen über die 219 Raumgruppen. *Helv. chim. Acta* **25** (1942) 863—878.

E. Orowan, A type of plastic deformation new in metals. *Nature [London]* **149** (1942) 643—644, 5 Fig.

E. Orowan, K. J. Pascoe, An X-ray criterion for distinguishing between lattice curvature and fragmentation. *Nature [London]* **148** (1941) 467—468, 3 Fig.

D. Polder, On the theory of the paramagnetic anisotropy of some hydrated cupric salts. *Physica* **9** (1942) 709—718, 1 Fig.

G. D. Preston, Quantum theory and diffuse X-ray reflexions. *Nature [London]* **149** (1942) 373—374.

C. V. Raman, Reflexion and scattering of X-rays with change of frequency. I. Theoretical. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **179** (1942) 289—301, 3 Fig.; II. Ex-

perimental. Proc. Roy. Soc. London [A] 179 (1942) 302—314, 8 Fig.

J. L. Snoek, Note on phase changes of the second order. *Physica* 9 (1942) 719—728, 4 Fig.

J. L. Snoek, Tetragonal martensite and elastic after effect in iron. *Physica* 9 (1942) 862—864.

H. Spingler, Die Kinetik der Verdampfung von Ammoniumchlorid. *Z. physik. Chem.* [B] 52 (1942) 90—116, 4 Fig.

I. N. Stranski, Über den Schmelzvorgang bei nichtpolaren Kristallen. *Naturwiss.* 30 (1942) 425—433, 10 Fig.

H. Strunz, Isotypie und Isomorphie (I. Mitteilung zur Kristallchemie). *Naturwiss.* 30 (1942) 526—531.

R. Suhrmann und H. Schnackenberg, Über den Reaktionsablauf beim Übergang reiner Metallschichten aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand. *Z. Physik* 119 (1942) 287—317, 13 Fig.

□ E. Via, La fisica dei raggi X. Roma: Tip. U. Quintily 1941 200 S. [zit. nach Chem. Zbl. 113 (1942) II 630].

J. Weigle, Influence des ondes ultrasonores sur la diffraction des rayons X par les cristaux. *Helv. physica Acta* 15 (1942) 329 (Vortragsreferat).

J. Weigle et K. Bleuler, Théorie de l'influence des ondes ultrasonores sur la diffraction des rayons X par les cristaux. *Helv. physica Acta* 15 (1942) 445—454, 2 Fig.

S. Yoshida, Variation of the atomic structure factor with wave-length in the region of anomalous dispersion. *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo]* 38 (1941) 263—271, 1 Fig., 3 Tafeln.

S. Yoshida, K absorption edge of Fe in various chemical states. *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo]* 38 (1941) 272—286, 9 Fig., 3 Tafeln.

C. Zwikker, Brucherscheinungen bei krystallinen Körpern. *Polytechn. Weekbl.* 35 (1941) 423—425 [zit. nach Chem. Zbl. 113 (1942) II 9].

2. Quasikristalline Substanzen.

A. Dietzel, Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und Struktur von Glasschmelzen. *Kolloid-Z.* 100 (1942) 368—380, 6 Fig.

H. Hendus, Die Struktur des explosiblen Antimons und des glasigen Selen. *Z. Physik* 119 (1942) 265—286, 12 Fig.

H. P. Rooksby, L. A. Thomas, Structure of vitreous silica. *Nature* [London] 149 (1942) 273—274, 1 Fig.

A. Smekal, Glaszustand und chemische Bindungsart. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] 23 (1942) 39; *Chem.* 55 (1942) 235 (Vortragsreferat).

3. Flüssigkeiten.

H. Boersch, Berechnung von Debye-Scherrer-Diagrammen kleinster Kristalle nach der Gasinterferenzmethode. *Z. Physik* 119 (1942) 154—163, 3 Fig.

H. Falkenhagen, Ordnungszustand in flüssigen elektrolytischen Lösungen. *Physik. Z.* 43 (1942) 170—190, 1 Fig.

A. E. Ridler, J. H. Smith, Surface tension and molecular dimensions. *Nature* [London] 148 (1941) 566—567.

4. Apparate und Methodik.

J. S. Allen, The x-ray photon efficiency of a multiplier tube. *Rev. sci. Instrum.* 12 (1941) 484—488, 6 Fig.

H. Boersch, Berechnung von Debye-Scherrer-Diagrammen kleinster Kristalle nach der Gasinterferenzmethode. *Z. Physik* 119 (1942) 154—163, 3 Fig.

J. Bouman and P. M. de Wolff, A new formula for the breadth of Debye Scherrer lines. *Physica* 9 (1942) 833—852, 7 Fig.

W. L. Bragg, The X-ray microscope. *Nature* [London] 149 (1942) 470—471, 5 Fig. — Photographische Fourieranalyse.

J. R. Clarkson, The measurement by ionization methods of real energy absorption from an X-ray beam. *Phil. Mag.* [7] 31 (1941) 437—451, 9 Fig.

E. R. Davies, Role of photography in the detection and measurement of radiation. *Nature* [London] **149** (1942) 430—432.

□ J. Eggert und H. Gajewski, Einführung in die Technische Röntgenphotographie. Leipzig: S. Hirzel 1942 VII, 224 S., 102 Fig., 26 Tafeln.

B. Hess, Weitwinkel-Strukturaufnahmen auf Kugelflächen. *Z. Kristallogr.* **104** (1942) 294—304, 5 Fig.

R. Jaeckel und E. Kammerer, Über die Brauchbarkeit von Buna-gummi für Hochvakuumdichtungen. *Z. techn. Physik* **23** (1942) 85—88, 7 Fig.

A. Kochendörfer, Über den Einfluß der im Film ausgelösten Photoelektronen und der Größe des Photometerspalts auf die Breite von Röntgenlinien. *Physik. Z.* **43** (1942) 313—329, 12 Fig.

O. Kratky, Die Berechnung von Dimensionen kolloidaler Teilchen aus den unter kleinsten Winkeln abgelenkten Röntgenstrahlen. *Naturwiss.* **30** (1942) 542—543.

O. Kratky, F. Schoßberger und A. Sekora, Zum Intensitätsvergleich der Röntgeninterferenzen verschiedener Objekte. Konstruktion einer Vergleichskamera für Faseraufnahmen. *Z. Elektrochem.* **48** (1942) 409—418, 8 Fig.

J. J. de Lange en L. L. van Reijen, Toepassing van de röntgenografische Fouriersynthese bij het onderzoek naar de chemische bindingstoestand (I). *Nederl. Tijdschr. Natuurk.* **9** (1942) 449—463, 2 Fig.

G. Menzer, Die reziproken Gitter allgemeiner Punktlagen der 230 Raumgruppen. *Z. Kristallogr.* **104** (1942) 425—445, 24 Fig.

E. Orowan, A new method in X-ray crystallography. *Nature* [London] **149** (1942) 355—356, 3 Fig.

E. Orowan, K. J. Pascoe, An X-ray criterion for distinguishing between lattice curvature and fragmentation.

Nature [London] **148** (1941) 467—468, 3 Fig.

F. Roggen und P. Scherrer, Über einen Nachwirkungseffekt an Zählrohren bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. *Helv. physica Acta* **15** (1942) 497—500, 2 Fig.

H. P. Rooksby, X-ray technique in the industrial laboratory. *Nature* [London] **149** (1942) 597—600, 3 Fig.

H. Seemann, Die Regelflächen der Raumgitterinterferenzen und ihre wichtigsten ebenen Schnitte als Einkristalldiagrammkurven. *Z. Physik* **119** (1942) 374—396, 14 Fig.

M. Straumanis und E. Ence, Die Konstruktion des räumlichen reziproken Gitters monokliner Kristalle. Die Raumgruppen der Oxalsäure $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und des Kaliumchlorats KClO_3 . *Z. Kristallogr.* **104** (1942) 375—384, 5 Fig.

A. Taylor, On the measurement of particle size by the X-ray method. *Phil. Mag.* [7] **31** (1941) 339—347, 2 Fig.

S. H. Yü, A new synthesis of X-ray data for crystal analysis. *Nature* [London] **149** (1942) 638—639.

5. Beugung von Materiestrahlen an Kristallen.

M. von Ardenne, E. Schiebold und F. Günther, Feinstrahl-Elektronenbeugung im Universal-Elektronenmikroskop. (Arbeitsweise und Ergebnisse). *Z. Physik* **119** (1942) 352—365, 11 Fig.

K. Artmann, Zur Theorie der anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen. Teil IV. Berücksichtigung des Energieaustausches zwischen Gitter und Teilchen. *Z. Physik* **119** (1942) 137—163, 1 Fig.

A. Boettcher, Herstellung temperaturbeständiger Trägerfolien für die Bestimmung von Gitterkonstanten metallischer Mehrstoffsysteme mittels Elektroneninterferenzen. *Kolloid-Z.* **100** (1942) 228—230, 4 Fig.

F. C. Champion, Elastic scattering of fast electrons by nitrogen nuclei. *Nature* [London] 148 (1941) 727.

A. Charlesby, H. Wilman, Extra spots in electron diffraction patterns. *Nature* [London] 149 (1942) 411—412, 2 Fig.

A. Faessler und A. Prietzsck, Über die Struktur von Blattgoldfolien. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] 23 (1942) 38; *Chem.* 55 (1942) 235 (Vortragsreferat).

G. Hass, Untersuchungen über den Aufbau aufgedampfter Metallschichten mittels Übermikroskop und Elektroneninterferenzen. *Kolloid-Z.* 100 (1942) 230—242, 29 Fig.

K. Lark-Horovitz, H. J. Yearian, Electron diffraction intensities. *Nature* [London] 148 (1941) 287—288, 1 Fig.

H. Mahl, Über thermisch erzeugte Oxydfilme bei Aluminium. *Kolloid-Z.* 100 (1942) 219—228, 18 Fig. — Elektronenbeugung.

L. Wallner, Die Möglichkeiten übermikroskopischer Strukturaufklärung an Fasern. III. Melliand Textilber. 23 (1942) 261—264 [zit. nach *Chem. Zbl.* 118 (1942) II 1109].

Sh. Yamaguchi, An electron diffraction study of chemical reaction products of metals (continued): the reaction between hydrochloric acid and Na, Ca, Be, Zn, Al. *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res.* [Tokyo] 88 (1941) 298—303, 5 Fig.

6. Beugung von Materiestrahlen an Flüssigkeiten und Gasen.

O. Hassel und T. Taarland, Die Struktur von Dichloracetylen, C_2Cl_2 . *Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi* 1 (1941) 172—174 [zit. nach *Chem. Zbl.* 118 (1942) II 878]. — Elektronenbeugung am Dampf.

O. Hassel und T. Taarland, Die Molekülstruktur von β -Benzolhexachlorid ($C_6H_6Cl_6$). *Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi* 2 (1942) 6—7 [zit. nach *Chem. Zbl.* 118 (1942) II 878]. — Elektronenbeugung am Dampf.

7. Elektronenoptik.

M. von Ardenne, Reaktionskammer-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop. *Z. physik. Chem.* [B] 52 (1942) 61—71, 7 Fig. — ZnO.

H. Mahl, Über thermisch erzeugte Oxydfilme bei Aluminium. *Kolloid-Z.* 100 (1942) 219—228, 18 Fig.

II. Spezieller Teil.

1. Elemente. Legierungen.

N. Agliardi, Aktivität, Struktur und Zusammensetzung einiger Nickelkatalysatoren. *Atti R. Accad. Sci. Torino* [Cl. Sci. fisich. mat. natur.] 77 I (1941/42) 82—96 [zit. nach *Chem. Zbl.* 118 (1942) II 623].

E. N. da C. Andrade, The mechanical properties of solids. *Nature* [London] 148 (1941) 520—525, 4 Fig.

M. von Ardenne, E. Schiebold und F. Günther, Feinstrahl-Elektronenbeugung im Universal-Elektronenmikroskop. (Arbeitsweise und Ergebnisse). *Z. Physik* 119 (1942) 352—365, 11 Fig. — Au.

Ch. S. Barrett, Überblick über das Gebiet der Überstrukturen. *Métaux et Corros.* [3] 16 (17) (1941) 111—119 [zit. nach *Chem. Zbl.* 118 (1942) II 257].

A. Boettcher, Herstellung temperaturbeständiger Trägerfolien für die Bestimmung von Gitterkonstanten metallischer Mehrstoffsysteme mittels Elektroneninterferenzen. *Kolloid-Z.* 100 (1942) 228—230, 4 Fig. — Al, Elektronenaufnahmen.

L. Bragg, A theory of the strength of metals. *Nature* [London] 149 (1942) 511—513, 2 Fig.

W. Brown, Die Atomanordnung in der Elementarzelle des Schwefels. J.

chem. Educat. 18 (1941) 182—184 [zit. nach Chem. Zbl. 118 (1942) II 863].

W. Bulian und E. Fahrenhorst, Über das Auftreten von *Eisen* in *Reinmagnesium* II. Z. Metallk. 34 (1942) 166—170, 23 Fig. — Röntgenaufnahmen.

U. Dehlinger, Die Spannungen beim Fließen vielkristalliner Werkstoffe. Z. techn. Physik 23 (1942) 140—143, 6 Fig.

U. Dehlinger, Die verfestigende Wirkung der verborgenen elastischen Spannungen. Z. Metallk. 34 (1942) 197—199.

U. Dehlinger, Das Fließen der Metalle. Ber. naturforsch. Ges. Freiburg 37 (1942) 184—186 [zit. nach Chem. Zbl. 118 (1942) II 375].

U. Dehlinger und H. Nowotny, Erwiderung auf die Bemerkung J. Gundermann: Die Struktur von *LiPb* [Z. Metallk. 34 (1942) 120]. Z. Metallk. 34 (1942) 200.

O. S. Edwards, H. Lipson, A. J. C. Wilson, Structure of *cobalt*. Nature [London] 148 (1941) 165. — Linienverbreiterung bei *Co* und *AuCu₃* durch Gitterstörungen.

F. Erdmann-Jesnitzer und W. Hofmann, Besonderheiten der Schlagbiegefestigkeit und Kerbschlagzähigkeit von *Zink* und *Zinklegierungen*. Z. Metallk. 34 (1942) 216—219, 14 Fig. — Röntgenaufnahmen.

A. Faessler und A. Prietzschk, Über die Struktur von Blattgoldfolien. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 23 (1942) 38; Chem. 55 (1942) 235 (Vortragsreferat). — *Au*, Elektronenbeugung.

R. Fricke, Oberflächenenergie und Sublimationswärme fester Stoffe. Naturwiss. 30 (1942) 544—545.

R. Fricke, H. Müller, Zur allotropen Umwandlung feinverteilter Metalle auf Trägersubstanz. Naturwiss. 30 (1942) 439—440. — *Co*, Röntgenaufnahmen.

O. Glemser und K. Escher, Oberflächenuntersuchungen an Gleitfüh-

rungen. Z. Metallk. 34 (1942) 196—197, 4 Fig. — *Fe*, Röntgenaufnahmen.

A. Gott, Thermische Gitterdehnung und makroskopische Ausdehnung von Alkalihalogenidschmelzflußkristallen. Ann. Physik [5] 41 (1942) 520—536, 8 Fig. — *Al*, röntgenographische Messung von $\Delta a/a$.

G. Grube und L. Botzenhardt, Die Legierungen des Thoriums mit Kupfer, Aluminium und Natrium. Z. Elektrochem. 48 (1942) 418—425, 15 Fig. — *Th-Cu*, *Th-Al*, *Th-Na*, Gitterkonstanten.

G. Hass, Untersuchungen über den Aufbau aufgedampfter Metallschichten mittels Übermikroskop und Elektroneninterferenzen. Kolloid-Z. 100 (1942) 230—242, 29 Fig. — *Ag*, *Al*, *Sb*.

□ A. Hautot et J. Farineau, Application de la spectrographie des rayons X à l'étude de l'état métallique. I. Paris: Hermann, 56 S. [zit. nach Chem. Zbl. 118 (1942) II 864].

H. Héndus, Die Struktur des explosiblen *Antimons* und des glasigen *Selens*. Z. Physik 119 (1942) 265—286, 12 Fig. — *d*-Werte.

□ W. Hume-Rothery, Researches on the structure of alloys. British Non-Ferrous Metals Research Association 1941 20 p. [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 168].

H. A. Jahn, Diffuse scattering of X-rays by crystals. The Faxén-Waller theory and the surfaces of isodiffusion for cubic crystals. Proc. Roy. Soc. London [A] 179 (1942) 320—340, 4 Fig. — *Na*-Kristall.

R. Kaischew, L. Keremidtschiew und I. N. Stranski, Über Wachstumsvorgänge an *Kadmium*- und *Zink*kristallen und deren Bedeutung für die Ermittlung der zwischen den Gitteratomen wirkenden Kräfte. Z. Metallk. 34 (1942) 201—205, 15 Fig.

W. Köster und K. Moeller, Über den Aufbau und die Volumenände-

rungen der *Zink-Kupfer-Aluminium-Legierungen*. V. Die Aufspaltung der ternären Kristallart bei tiefen Temperaturen. Z. Metallk. **34** (1942) 206—207, 3 Fig. — Gitterkonstanten.

F. Laves und H. J. Wallbaum, Über einige neue Vertreter des *NiAs*-Typs und ihre kristallchemische Bedeutung. Z. angew. Min. **4** (1942) 17—46, 6 Fig. — *Fe₂Ge*, *Co₂Ge*, *Ni₂Ge*, *Ni₂In*, *Cu₂In*, Gitterkonstanten.

H. Lipson, A. R. Stokes, Structures of *thallium*. Nature [London] **148** (1941) 437. — Strukturen oberhalb und unterhalb 230°.

H. Lipson, A. R. Stokes, A new structure of carbon. Nature [London] **149** (1942) 328, 1 Fig. — *Graphit*.

K. Lonsdale, Extra reflexions from the two types of *diamond*. Proc. Roy. Soc. London [A] **179** (1942) 315—320, 6 Tafeln.

K. Lonsdale, H. Smith, Diffuse X-ray diffraction from the two types of *diamond*. Nature [London] **148** (1941) 112—113, 8 Fig.

K. Lonsdale, H. Smith, X-ray study of the elastic constants of metals. Nature [London] **149** (1942) 21—22.

K. Moeller, Röntgenographische Untersuchung der Schnitte *Ag₃Sn-AgCd₃* und *Ag₃Sn-AgCd* im System Silber-Kadmium-Zinn. Z. Metallk. **34** (1942) 171—172, 2 Fig. — Gitterkonstanten.

E. Orowan, A type of plastic deformation new in metals. Nature [London] **149** (1942) 643—644, 5 Fig.

E. A. Owen and A. H. Sully, On the migration of atoms in *iron-nickel* alloys. Phil. Mag. [7] **31** (1941) 314—338, 5 Fig., 1 Tafel. — Gitterkonstanten.

H. Perlitz und A. Westgren, The crystal structure of *Al₃Si₂Mg₃Fe*. Arkiv Kemi, Min. Geol. **15 B** (1942) Nr. 16 1—8, 1 Fig. — Vollständige Bestimmung.

C. V. Raman, Reflexion and scattering of X-rays with change of frequency. I. Theoretical. Proc. Roy. Soc. London [A] **179** (1942) 289—301, 3 Fig.; II. Experimental. Proc. Roy. Soc. London [A] **179** (1942) 302—314, 8 Fig. — *Diamant*.

G. V. Raynor, The lattice spacings of the primary solid solutions in magnesium of the metals of group III B and of tin and lead. Proc. Roy. Soc. London [A] **180** (1942) 107—121, 6 Fig. — *Mg-Al*, *Mg-Ga*, *Mg-In*, *Mg-Tl*, *Mg-Sn*, *Mg-Pb*, Gitterkonstanten.

G. E. R. Schulze, Kristallstruktur von *LaAl₃*. Z. Kristallogr. **104** (1942) 257—260, 1 Fig. — Typ, Gitterkonstante.

S. L. Smith and W. A. Wood, A stress-strain curve for the atomic lattice of mild *steel*, and the physical significance of the yield point of a metal. Proc. Roy. Soc. London [A] **179** (1942) 450—460, 6 Fig.

J. L. Snoek, Tetragonal *martensite* and elastic after effect in *iron*. Physica **9** (1942) 862—864. — Beziehung zur Struktur.

I. N. Stranski, Über den Schmelzvorgang bei nichtpolaren Kristallen. Naturwiss. **30** (1942) 425—433, 10 Fig. — *Cd*, *Zn*.

I. N. Stranski, R. Suhrmann, Beobachtungen an schmelzenden *W*-Einkristalldrähten. Naturwiss. **30** (1942) 662, 1 Fig. — Bestimmung einer Gleitfläche mittels Röntgenaufnahmen.

R. Suhrmann und H. Schnackenberg, Über den Reaktionsablauf beim Übergang reiner Metallschichten aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand. Z. Physik **119** (1942) 287—317, 13 Fig. — Widerstandsmessungen.

H. Unckel, Kriechversuche an Blechen aus *Zink* und *Zinklegierungen* bei verschiedener Probenlage. Z. Metallk. **34** (1942) 225—228, 12 Fig. — Röntgenaufnahmen.

2. Hydride. Boride. Karbide. Silicide. Nitride. Phosphide. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

F. A. Bannister, *Osbornit*, meteoritisches *Titannitrid*. *Mineral. Mag.* 26 (1941) 36—44 [zit. nach Chem. Zbl. 118 (1942) II 639]. — Gitterkonstante.

R. Juza, Über die Nitride der Metalle der Eisengruppe. *Chem.* 55 (1942) 236 (Vortragsreferat). — Ni_3N , Co_3N , Gitterkonstanten.

3. Oxyde. Hydroxyde.

K. E. Almin and A. Westgren, The lattice parameters of the cubic As_2O_3 and Sb_2O_3 . *Arkiv Kemi, Min. Geol.* 15 B (1942) Nr. 22 1—6.

A. Boettcher, Herstellung temperaturbeständiger Trägerfolien für die Bestimmung von Gitterkonstanten metallischer Mehrstoffsysteme mittels Elektroneninterferenzen. *Kolloid-Z.* 100 (1942) 228—230, 4 Fig. — $\gamma-Al_2O_3$.

M. Fenoglio, Nuove ricerche sulla simmetria e struttura dell'*artinite*. *Periodico Min.* 18 (1942) 1—10, 2 Tafeln. — $Mg_3(OH)_2CO_3 \cdot 3H_2O$, Gitterkonstanten, Raumgruppe.

H. Gerding, H. v. Brederode und H. C. J. de Decker, The Raman spectrum and the molecular structure of *pyrosulphuryl chloride*. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 61 (1942) 549—560, 2 Fig. — P_4O_6 .

H. Gerding and A. C. v. d. Linden, The Raman spectrum and the molecular structure of *pyrosulphuryl chloride*. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 61 (1942) 735—747, 4 Fig. — $S_2O_5Cl_2$.

W. Klemm, Zur Kenntnis der Vanadinoxyde. *Chem.* 55 (1942) 236 (Vortragsreferat). — $VO_{0,85}$ bis $VO_{1,3}$, Gitterkonstanten.

K. Lark-Horovitz, H. J. Yearian, Electron diffraction intensities. *Nature [London]* 148 (1941) 287—288, 1 Fig. — ZnO .

C. H. MacGillavry und H. C. J. De Decker, *Phosphorpenitoxyd*. *Chem. Weekbl.* 39 (1942) 227—232 [zit. nach Chem. Zbl. 118 (1942) II 753]. — Röntgenaufnahmen.

H. Mahl, Über thermisch erzeugte Oxydfilme bei Aluminium. *Kolloid-Z.* 100 (1942) 219—228, 18 Fig. — $\gamma-Al_2O_3$, Elektronenbeugung.

W. Nowacki, Beziehungen zwischen $K[AlSiO_4]$ (Tief-Kaliophililit), $Ba[Al_2O_4]$, $K[LiSO_4]$, $Na[AlSiO_4]$ (Nephelin) und $[Si_2O_6]$ (β -*Tridymit*). *Naturwiss.* 30 (1942) 471—472, 2 Fig.

G. Peyronel, Azione dei pentossidi del V gruppo sulla cristallizzazione della silice in tungstato sodico fuso. *Z. Kristallogr.* 104 (1942) 261—264. — *Cristobalit*, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

F. Schoßberger, Über die Umwandlung des Titandioxyds. *Z. Kristallogr.* 104 (1942) 358—374. — *Anatas*, *Rutil*; Röntgenaufnahmen.

L. G. Sillén und E. Jörnstad, Einige gemischte Wismutoxyjodide. *Z. anorg. allg. Chem.* 250 (1942) 173—198, 6 Fig. — $SrBi_3O_4J_3$, $CdBi_3O_4J$, *Bariumwismutoxyjodide*, Gitterkonstanten, Raumgruppen, Strukturvorschläge.

M. Straumanis, Die Gitterkonstanten der *Mennige*. *Z. physik. Chem. [B]* 52 (1942) 127—130, 3 Fig. — Pb_3O_4 .

4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

F. A. Bannister, Die Krystalstruktur von *Violarit*. *Mineral. Mag.* 26 (1941) 16—18 [zit. nach Chem. Zbl. 118 (1942) II 755]. — $(Ni, Fe)_3S_4$, Spinellstruktur, Gitterkonstante.

5. Halogenide.

P. Dinichert, La transformation du NH_4Cl observée par la diffraction des rayons X. *Helv. physica Acta* 15 (1942) 462—475, 8 Fig. — Gitterkonstanten.

H. Gerding and A. C. v. d. Linden, The Raman spectrum and the molecular

structure of pyrosulphurylchloride. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **61** (1942) 735—747, 4 Fig. — $S_2O_5Cl_2$.

• A. Gott, Thermische Gitterdehnung und makroskopische Ausdehnung von Alkalihalogenidschmelzflußkristallen. Ann. Physik [5] **41** (1942) 520—536, 8 Fig. — LiF , KBr , KJ , röntgenographische Messung von $\Delta a/a$.

G. Hägg, R. Kiessling and E. Lindén, On the crystal structures of cadmium bromide and cadmium iodide. Arkiv Kemi, Min. Geol. **16 B** (1942) Nr. 4 1—9. — Gitterkonstanten, Strukturtypen.

G. Hägg and E. Lindén, X-ray studies on the system $CdBr_2$ — CdI_2 . Arkiv Kemi, Min. Geol. **16 B** (1942) Nr. 5 1—10, 1 Fig. — Gitterkonstanten, Strukturtypen. Zwei Strukturvorschläge für $CdBrJ$.

H. O'Daniel und L. Tschewischwili, Zur Struktur von K_2BeF_4 , Sr_2SiO_4 und Ba_2SiO_4 . Z. Kristallogr. **104** (1942) 348—357, 2 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

H. Seifert, Die Kristallographie von Cäsiumfluorsulfonat, $CaSO_3F$. Z. Kristallogr. **104** (1942) 385—393. — Gitterkonstanten, Raumgruppe.

L. G. Sillén und E. Jörnstad, Einige gemischte Wismutoxyjodide. Z. anorg. allg. Chem. **250** (1942) 173—198, 6 Fig. — $SrBi_2O_4J_3$, $CdBiO_2J$, Bariumwismutoxyjodide, Gitterkonstanten, Raumgruppen, Strukturvorschläge.

A. Smits, Die Pseudokomponenten der Ammoniumhaloidsalze. Z. physik. Chem. [B] **52** (1942) 230—233.

A. Smits und D. Tollenaar, Die Art der Tieftemperaturumwandlung von ND_4J . Z. physik. Chem. [B] **52** (1942) 222—229, 2 Fig. — Gitterkonstanten und Strukturtyp von NH_4Br , ND_4Br , NH_4J , ND_4J bei verschiedenen tiefen Temperaturen.

H. Spingler, Die Kinetik der Verdampfung von Ammoniumchlorid. Z.

physik. Chem. [B] **52** (1942) 90—116, 4 Fig.

Sh. Yamaguchi, An electron diffraction study of chemical reaction products of metals (continued): the reaction between hydrochloric acid and *Na, Ca, Be, Zn, Al*. Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] **38** (1941) 298—303, 5 Fig.

6. Borate.

7. Karbonate.

M. Fenoglio, Nuove ricerche sulla simmetria e struttura dell'artinite. Periodico Min. **18** (1942) 1—10, 2 Tafeln. — $Mg_3(OH)_2CO_3 \cdot 3H_2O$, Gitterkonstanten, Raumgruppe.

8. Nitrate.

9. Phosphate.

F. A. Bannister, Die Identität von „Eggonit“ mit Sterrettit. Mineral. Mag. **26** (1941) 131—133 [zit. nach Chem. Zbl. **113** (1942) II 638]. — $Al_2(PO_4)_4(OH)_6 \cdot 5H_2O$, Röntgenaufnahmen.

M. A. Peacock und D. A. Moddle, Über einen Augelithkristall von Californien. Mineral. Mag. **26** (1941) 105—115 [zit. nach Chem. Zbl. **113** (1942) II 264]. — $Al_2PO_4(OH)_3$, Gitterkonstanten, Raumgruppe.

H. Strunz, Isotypie unter Besetzung vakanter Gitterorte. $Fe_2^{+++}[PO_4]_2 \cdot 4H_2O$ und $F_3^{+++}[PO_4]_2 \cdot 4H_2O$. Naturwiss. **30** (1942) 531. — Phosphophyllit (Fe, Zn), $[PO_4] \cdot 4H_2O$, Gitterkonstanten.

A. R. Ubbelohde and I. Woodward, Structure and thermal properties associated with some hydrogen bonds in crystals. IV. Isotope effects in some acid phosphates. Proc. Roy. Soc. London [A] **179** (1942) 399—407, 3 Fig. — $(ND_4)_2D_2PO_4$, KD_2PO_4 , Röntgenaufnahmen.

10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

11. Chromate.

12. Molybdate. Wolframate.

D. van Duyn, Contribution à la connaissance des bronzes de tungstène.

Rec. Trav. chim. Pays-Bas **61** (1942) 669—712, 6 Fig. — Na_2WO_3 , Gitterkonstanten.

13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

A. Bellanca, L'afitalite nel sistema ternario K_2SO_4 — Na_2SO_4 — CaSO_4 . Periodico Min. **18** (1942) 21—86, 16 Fig., 3 Tafeln. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

W. Nowacki, Beziehungen zwischen $\text{K}[\text{AlSiO}_4]$ (Tief-Kaliophilie), $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{O}_4]$, $\text{K}[\text{LiSO}_4]$, $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ (Nephelin) und $[\text{Si}_2\text{O}_4]$ (β -Tridymit). Naturwiss. **30** (1942) 471—472, 2 Fig.

H. O'Daniel und L. Tscheischwili, Zur Struktur von K_2BeF_4 , Sr_2SiO_4 und Ba_2SiO_4 . Z. Kristallogr. **104** (1942) 348—357, 2 Fig. — K_2SO_4 , Debye-Scherrer-Aufnahmen.

D. Polder, On the theory of the paramagnetic anisotropy of some hydrated cupric salts. Physica **9** (1942) 709—718, 1 Fig. — $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

H. Seifert, Die Kristallographie von Cäsiumfluorsulfonat, CsSO_3F . Z. Kristallogr. **104** (1942) 385—393. — Gitterkonstanten, Raumgruppen.

14. Selenate. Tellurate.

15. Manganate. Rhenate.

16. Chlorate.

M. Straumanis und E. Enöe, Die Konstruktion des räumlichen reziproken Gitters monokliner Kristalle. Die Raumgruppen der Oxalsäure $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und des Kaliumchlorats KClO_3 . Z. Kristallogr. **104** (1942) 375—384, 5 Fig.

17. Bromate. Jodate.

18. Osmiamate. Platinat.

19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

M. H. Hey, B. W. Anderson und C. J. Payne, Einige neue Daten über *Kornerupin* und seinen Chemismus. Mineral. Mag. **26** (1941) 119—130 [zit.

nach Chem. Zbl. **113** (1942) II 264]. — $\text{Al}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Si}_{18}\text{O}_{88}$, Röntgenaufnahmen.

U. Hofmann und A. Hausdorf, Kristallstruktur und innerkristalline Quellung des *Montmorillonits*. Z. Kristallogr. **104** (1942) 265—293, 7 Fig. — Gitterkonstanten.

J. V. Kašpar, Der *Hanušit*, ein neues Mineral. Chem. Listy Vědu Průmysl **86** (1942) 78—81 [zit. nach Chem. Zbl. **113** (1942) II 511—512]. — $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

C. Minguzzi, Sulla non identità della *juzporite* con la *pectolite*. Z. Kristallogr. **104** (1942) 417—424, 1 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen, Gitterkonstante *b* des *Juzporits*.

W. Nowacki, Beziehungen zwischen $\text{K}[\text{AlSiO}_4]$ (Tief-Kaliophilie), $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{O}_4]$, $\text{K}[\text{LiSO}_4]$, $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ (Nephelin) und $[\text{Si}_2\text{O}_4]$ (β -Tridymit). Naturwiss. **30** (1942) 471—472, 2 Fig.

H. O'Daniel und L. Tscheischwili, Zur Struktur von K_2BeF_4 , Sr_2SiO_4 und Ba_2SiO_4 . Z. Kristallogr. **104** (1942) 348—357, 2 Fig. — Gitterkonstanten.

H. P. Rooksby, L. A. Thomas, Structure of vitreous silica. Nature [London] **149** (1942) 273—274, 1 Fig. — Röntgenaufnahmen.

20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden. Uranate.

21. Komplexverbindungen.

22. Organische Verbindungen.

M. von Ardenne, E. Schiebold und F. Günther, Feinstrahl-Elektronenbeugung im Universal-Elektronenmikroskop. (Arbeitsweise und Ergebnisse.) Z. Physik **119** (1942) 352—365, 11 Fig. — Nitrocellulose, Amino-capronsäure, Polystyrol).

S. Bezzi e U. Croatto, Struttura del *p*-dibromo-benzene determinata con analisi Fourier. Gazz. chim. Ital. **72** (1942) 318—325, 3 Fig. — $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, vollständige Bestimmung.

C. W. Bunn, Molecular structure and rubber-like elasticity. I. The crystal structures of β gutta-percha, rubber and polychloroprene. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 40—66, 8 Fig.; II. The stereochemistry of chain polymers. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 67—81, 6 Fig.; III. Molecular movements in rubber-like polymers. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 82—99, 3 Fig. — $(-CH_2-C(CH_2)=CH-CH_2-)_n$ (Guttapercha, Gummi), $(-CH_2-CCl=CH-CH_2-)_n$ (Polychloropren), vollständige Bestimmung.

A. Charlesby, H. Wilman, Extra spots in electron diffraction patterns. Nature [London] 149 (1942) 411—412, 2 Fig. — Anthracen.

C. J. B. Clews, The structure of polychloroprene. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 100—107, 3 Fig. — C_4H_5Cl , Gitterkonstanten.

C. A. Coulson, Momentum distribution in molecular systems. Part I. The single bond. Proc. Cambr. phil. Soc. 37 (1941) 55—66, 3 Fig.; C. A. Coulson and W. E. Duncanson, Part II. Carbon and the C—H bond. Proc. Cambr. phil. Soc. 37 (1941) 67—73, 3 Fig.; C. A. Coulson, Part III. Bonds of higher order. Proc. Cambr. phil. Soc. 37 (1941) 74—81, 3 Fig.

E. G. Cox and G. A. Jeffrey, The crystal structure of β -isoprene sulphone. Trans. Faraday Soc. 38 (1942) 241—247, 5 Fig. — $C_5H_8O_2S$, vollständige Bestimmung.

A. G. Evans, M. Polanyi, Calculation of steric hindrance. Nature [London] 149 (1942) 608, 2 Fig. — Butylchlorid, Betrachtungen über Molekülstruktur.

M. Fornaseri, Studio cristallografico e röntgenografico dell' α , γ -dibenzolpropeno. Periodico Min. 18 (1942) 93—112, 3 Fig., 3 Tafeln. — $C_6H_5CO(CH_2)_3COC_6H_5$, Gitterkonstanten, Raumgruppen.

H. Gerding, E. Smit und R. Westrik, Die Struktur des Cyclohexans. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 61 (1942) 561—563. — C_6H_{12} , Molekülstrukturbestimmung mittels Ramanspektrum.

G. C. Hampson und J. M. Robertson, Länge der Bindung und Resonanz im Molekül des cis-Azobenzols. J. chem. Soc. [London] 1941 409—413 [zit. nach Chem. Zbl. 118 (1942) II 644]. — Fourieranalyse.

O. Hassel und T. Taarland, Die Struktur von Dichloracetylen, C_2Cl_2 . Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 1 (1941) 172—174 [zit. nach Chem. Zbl. 118 (1942) II 878]. — Elektronenbeugung am Dampf.

O. Hassel und T. Taarland, Die Molekülstruktur von β -Benzolhexachlorid ($C_6H_5Cl_6$). Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 2 (1942) 6—7 [zit. nach Chem. Zbl. 118 (1942) II 878]. — Elektronenbeugung am Dampf.

L. Holzappel, Organische Kieselsäureverbindungen. III. Mitteilung. Verseifung und Polymerisation von Kieselsäureestern in organischen Medien. Kolloid-Z. 100 (1942) 380—388, 10 Fig. — d-Werte.

C. V. Jonsson, The resonance structure of anthracene and phenanthrene. Arkiv Kemi, Min. Geol. 15 A (1942) Nr. 14 1—9, 3 Fig.

A. Kofler, Über die Isodimorphie von β -Naphthol und Naphthalin. Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] 75 (1942) 998—1001, 2 Fig. — Bemerkung zur Struktur.

K. W. F. Kohlrausch und J. Wagner, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 137: Zur Struktur des dimeren Al-trimethyls bzw. Al-trihalogenids. Z. physik. Chem. [B] 52 (1942) 185—201, 3 Fig. — Molekülstruktur.

S. Mizushima und Y. Morino, Über die innermolekulare Drehbarkeit bei einfacher Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung. Z. Physik 119 (1942) 188—194, 3 Fig. — Raman-Spektren.

A. Neuhaus, Über *Chinaldinjodäthylat*, *Pseudoisocyaninchlorid* und *Pseudoisocyaninjodid*. (Anomale Mischkristalle VI). Z. Kristallogr. 104 (1942) 401—416, 8 Fig. — $C_{11}H_{14}NJ$, $C_{22}H_{22}N_2Cl \cdot H_2O$, $C_{22}H_{22}N_2J$, Gitterkonstanten.

M. Straumanis und E. Ence, Die Konstruktion des räumlichen reziproken Gitters monokliner Kristalle. Die Raumgruppen der Oxalsäure $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ und des Kaliumchlorats $KClO_3$. Z. Kristallogr. 104 (1942) 375—384, 5 Fig.

N. Svartholm, Electronic distribution and chemical reactivity in condensed unsaturated hydrocarbons. Arkiv Kemi, Min. Geol. 15 A (1942) Nr. 13 1—13, 12 Fig.

J. Wetzel, Kristallstrukturuntersuchungen an den *Triphenylen* des Wismuts, Arsens und Antimons. (Vollständige Strukturbestimmung des Wismuttriphenyls). Z. Kristallogr. 104 (1942) 305—347, 17 Fig. — $Bi(C_6H_5)_3$; $As(C_6H_5)_3$, $Sb(C_6H_5)_3$, Gitterkonstanten.

23. Biologisch wichtige Substanzen.

F. C. Bawden, Crystallography and plant viruses. Nature [London] 149 (1942) 321—322.

C. W. Bunn, The stereochemistry of the rubber molecule. Trans. Faraday Soc. 38 (1942) 372—376, 4 Fig.

E. Elöd, Berichtigung zu: Die Struktur der *Wollfaser*, Angew. Chem. 54 (1941) 397; Kolloid-Z. 96 (1941) 284—301. Chem. 55 (1942) 219.

E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn, Beiträge zur Struktur und Chemie der *Wollfaser*. Kolloid-Z. 100 (1942) 283—298, 15 Fig. — Röntgenaufnahmen.

G. Gee, The micellar theory of the structure of rubber. Trans. Faraday Soc. 38 (1942) 109—115, 4 Fig.

H. R. Kruyt, D. Vermaas und P. H. Hermans, Deformation und Orientierung isotroper *Nitrozellulose*fäden. I. Allgemeines, Quellungsanisotropie und Röntgenspektrogramme. Kolloid-Z. 90 (1942) 244—251, 11 Fig.; II. Die Doppelbrechung in ungequollenem Zustande. Kolloid-Z. 90 (1942) 251—253 2 Fig.

M. F. Perutz, X-ray analysis of haemoglobin. Nature [London] 149 (1942) 491—494, 4 Fig. — Fourieranalyse.

A. Schallamach, Crystallization in an inflated rubber balloon. Nature [London] 149 (1942) 112, 3 Fig. — Röntgenaufnahmen.

A. Schallamach, The long spacing in rubber. Trans. Faraday Soc. 38 (1942) 376—387, 3 Fig. — Röntgenaufnahmen, Gitterkonstanten.

L. Wallner, Die Möglichkeiten übermikroskopischer Strukturaufklärung an Fasern. III. Melliand Textilber. 28 (1942) 261—264 [zit. nach Chem. Zbl. 118 (1942) II 1109]. — Elektronenbeugung an *Hydratzellulose*.

24. Technisches. Materialprüfung.

N. Agliardi, Aktivität, Struktur und Zusammensetzung einiger *Nickelkatalysatoren*. Atti R. Accad. Sci. Torino [Cl. Sci. fisich. mat. natur.] 77 I. (1941/42) 82—96 [zit. nach Chem. Zbl. 118 (1942) II 623].

O. Glemser und K. Escher, Oberflächenuntersuchungen an Gleitführungen. Z. Metallk. 34 (1942) 196—197, 4 Fig. — Eisen, Röntgenaufnahmen.

N. N., X-ray analysis in industry. Nature [London] 149 (1942) 503—504. (Tagungsbericht.)

H. P. Rooksby, X-ray technique in the industrial laboratory. Nature [London] 149 (1942) 597—600, 3 Fig.

Zu P. v. Groths 100. Geburtstage.

Von M. v. Laue.

Am 23. Juni 1943 gedenken die Mineralogen und mit ihnen alle an der Physik des festen Körpers Interessierten des 100. Geburtstages von Paul v. Groth. Dieser Tag böte Anlaß zu einer ausführlichen Würdigung des Mannes und seines Werks, wäre nicht erst 1939, im 100. Bande dieser Zeitschrift, von besonders berufener Seite eine Groth-Biographie erschienen. So begnüge ich mich mit ein paar persönlichen Erinnerungen.

Und diese sind nicht einmal besonders reichhaltig, beschränken sich vielmehr auf einige Monate des Jahres 1912, da Friedrich, Knipping und ich mehrmals bei v. Groth Rat einholten, welche Kristalle wir wohl am besten zu unseren Röntgenstrahlversuchen benutzten. Das Ergebnis solcher Besprechungen ist mir nicht mehr recht erinnerlich; jedenfalls blieb v. Groth bei diesen Untersuchungen Zuschauer, allerdings einer, welcher ihren Fortgang mit größtem Interesse verfolgte, und der von den ersten gelungenen Interferenzaufnahmen mit strahlender Glückseligkeit Kenntnis nahm. Nur an eine seiner Fragen erinnere ich mich noch deutlich. Er wollte wissen, ob die Röntgendiagramme an Kristallen die Wirklichkeit der Atome völlig sicherstellten, oder ob man sie — wie es bei den chemischen Umsetzungen geschehen war — auch anders auffassen könne. Damals konnte ich ihm nur erwidern, daß ich jedenfalls nur aus der festen Überzeugung von der Realität der Atome den Mut zu diesen Versuchen gezogen habe. Heute könnte man auf die unzweifelhafte, genaue Übereinstimmung zwischen den gemessenen Gitterkonstanten und ihren Berechnungen mittels der Loschmidtschen Zahl hinweisen, deren Kenntnis doch aus ganz anderen Gebieten der Physik stammt. Aber damals lagen sichere und wohlbestätigte Gitterausmessungen ja noch nicht vor.

Mit Entdeckungen ist es in der Physik — diese im weitesten Sinne verstanden — eine eigene Sache. In dieser 300 Jahre alten Wissenschaft ist jeder Entdecker ein Erbe, ein Erbe des geistigen Gutes welches viele Generationen geschaffen und gemehrt haben. Paul v. Groth hat sich neben vielen anderen großen Verdiensten auch das erworben, daß er die mehr als 100jährige, anderswo in Deutschland kaum noch vorhandene Tradition der Raumgitterhypothese in München durch seine Lehrtätigkeit lebendig erhalten und so eine der Voraussetzungen geschaffen hat, ohne welche die Auffindung der Röntgenstrahlinterferenzen rein Glückssache, ihre Deutung ganz unmöglich gewesen wäre.

Über geregelte Plagioklaseinschlüsse in Orthoklas (Sanidin).

Von Albert Maucher, Göttingen.

Bei der Bearbeitung der Erze und Gesteine der Blei-Zinkgruben von Keban-maden (3) fand ich in den großen Sanidineinsprenglingen des Syenitporphyrs gesetzmäßig zum Zonenbau und der Spaltbarkeit angeordnete Einsprenglinge von Plagioklas. Ich habe seinerzeit bereits auf diese auffallenden Verwachsungen hingewiesen und Mikroaufnahmen davon veröffentlicht (3, Seite 80 und Tafel IV, Fig. 1 und 2). Es war geplant, noch möglichst viele Gesteine verschiedener Fundorte und Genesis auf Vorhandensein oder Fehlen der beim Syenitporphyr von Keban gemessenen Internregelung von Plagioklas in Kalifeldspat zu untersuchen und den Grad der Regelung im Universaldrehtisch zu bestimmen. Anscheinend ist nämlich der Grad der Regelung abhängig von der Entstehungsart der Gesteine, oder vielmehr derjenigen der Kalifeldspäte. Auf diese Zusammenhänge weist auch Drescher (1, Seite 354—358) bei der Beschreibung geregelter Plagioklaseinschlüsse im Mikroklin des Bergeller Granits hin.

Die geplanten Untersuchungen mußten bei Kriegsbeginn abgebrochen werden. Ich möchte nachstehend die bisherigen Ergebnisse der U-Tischvermessungen bringen, soweit das unter den herrschenden Kriegsverhältnissen möglich ist. Die Beschreibung des Syenitporphyrs ist bereits in Lit. 3, Seite 80 gegeben. Nachstehend eine Analyse des Gesteins:

63,10 % SiO_2	2,74 % Na_2O
0,39 % TiO_2	1,32 % H_2O — (112° C)
15,91 % Al_2O_3	1,44 % H_2O +
0,76 % Fe_2O_3	0,31 % P_2O_5
0,88 % FeO	0,20 % Cl
0,03 % MnO	0,16 % S
3,53 % CaO	2,12 % CO_2
1,03 % MgO	0,19 % BaO
6,05 % K_2O	<hr/> 100,26

(Analytikerin Frl. Dr. M. Bendig, Göttingen, 29. Januar 1938.)

Die Plagioklase (26 %—30 % An) des Gesteins erreichen bis zu 4 mm Größe. Grundmasseplagioklase und Internplagioklase der Sanidine

gleichen sich im Chemismus und äußeren Erscheinungsbild völlig. Sie müssen für älter als die Sanidine angenommen werden. Die Sanidine erreichen Größen bis zu 3 cm. Die Mikroaufnahmen (Fig. 1—5) lassen erkennen, daß die Plagioklase mit (010) in die jeweils benachbarte Sanidinfläche eingeregelt sind. Besonders deutlich wird das bei dem Schliff durch einen Karlsbader Sanidinzwilling (Fig. 5), bei dem die Spaltbarkeit nach (001) in den Sanidinen und die Zwillingslamellen in den Plagioklasen zu

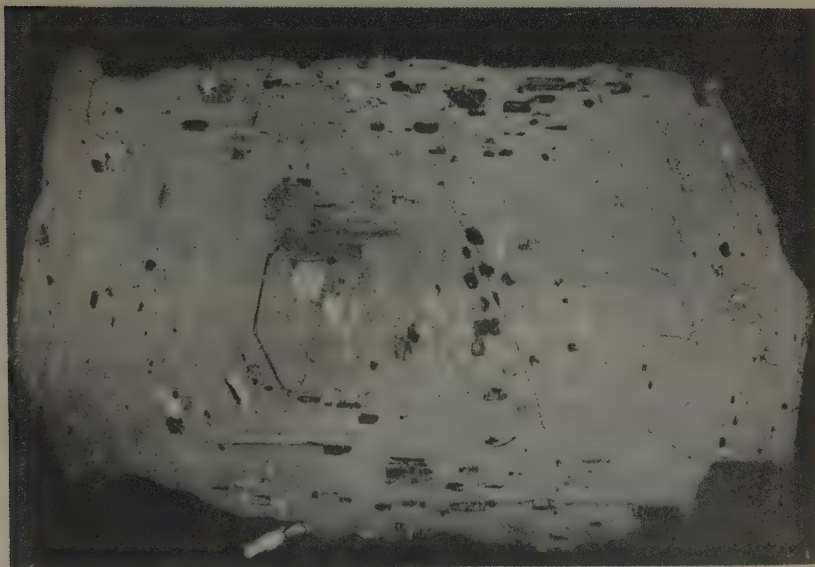


Fig. 1. Vergr. 6 \times . Sanidinkristall parallel (010) geschliffen. Die größte durch Spaltbarkeit kenntliche Begrenzung entspricht der Fläche (001). Kleine Plagioklaseinschlüsse (meist Albit-Karlsbader-Zwillinge) liegen mit (010) parallel der nächsten, durch Zonenbau erkennbaren, Sanidinfläche oder auf (010) des Sanidins.

sehen sind. Im Gegensatz zu den bekannten Überwachungen von Orthoklas durch Albit, bei denen (001) des Orthoklases meist albitfrei bleibt, finden sich bei den Sanidinen von Keban-maden gerade auf der groß ausgebildeten Basis besonders viele gut eingeregelter Plagioklase. Aber auch jede andere Fläche hat Einlagerungen von Plagioklasen mit (010) der Plagioklase als Berührungsfläche.

Auf Fig. 1 ist ein Sanidinkristall parallel zu (010) geschliffen. Durch den Zonenbau und die Begrenzungslinien sind die Flächen (001) (besonders groß und durch Spaltbarkeit kenntlich), (100), (201) und (10 $\bar{1}$) abgebildet.

Um den Grad der Regelung der Plagioklase festzustellen, wurden die optischen Vektoren und die Flächenpole für (010) im Universaldrehtisch eingemessen und die Flächenpole für P und die Lage von c bestimmt.



Fig. 2. Vergr. 8 \times . Dunkle Grundmasse: Sanidinkristall, dessen Flächen durch Zonenbau erkennbar. Die Plagioklaseinschlüsse liegen mit (010) (Zwillingsene) parallel der nächsten Sanidinfläche.

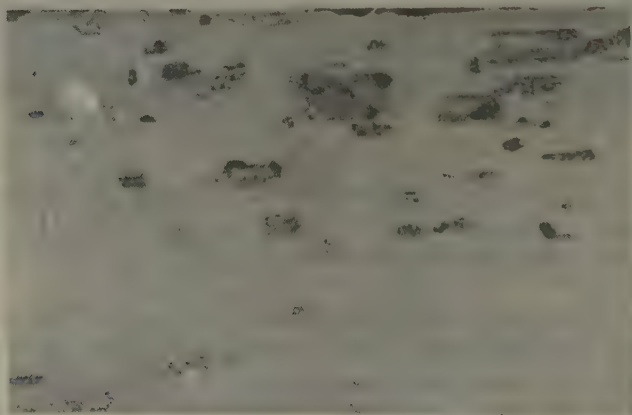


Fig. 3. Vergr. 12 \times . Plagioklaskristalle mit (010) parallel (001), die durch Spaltbarkeit gut erkennbar, in Sanidin eingeschlossen. Im linken unteren Eck ein Plagioklaskristall, der zwischen zwei anderen Plagioklasen eingeklemmt ist und dadurch von dem wachsenden Sanidinkristall nicht „gedreht“ werden konnte. Dieser Kristall ist daher nicht in den Sanidin eingeregelt und weicht in seiner Auslöschung völlig von den anderen, einheitlich aufhellenden Kristallen ab.

Die Plagioklase sind immer verzwillingt und zeigen völlig überwiegend Albit- und Karlsbadergesetz wie Fig. 4. Es wurden immer sämtliche Einzelindividuen vermessen. Da die Einzelindividuen c gemeinsam haben, hätte

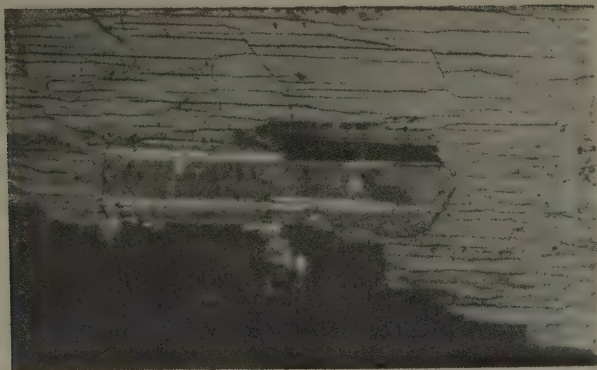


Fig. 4. Vergr. 80 \times . Sanidinkristall parallel (010) geschliffen, mit Spaltrissen parallel (001). Darin ein Plagioklaskristall (Albit-Karlsbader-Zwilling) mit (010) parallel (001) des Sanidins:

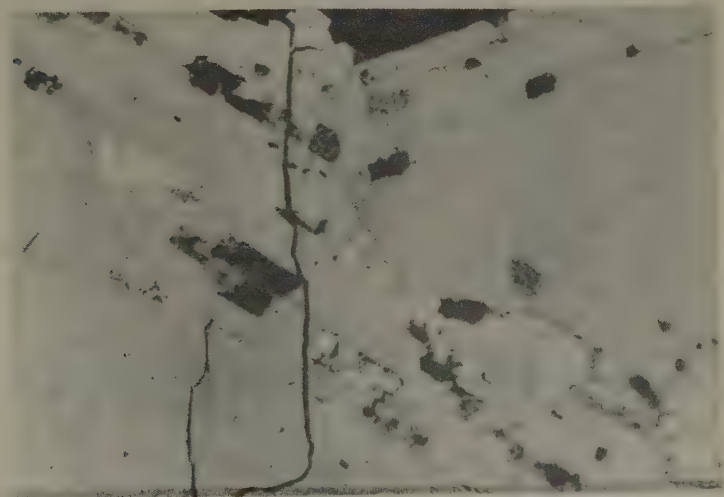


Fig. 5. Vergr. 25 \times . Sanidinzwilling (Karlsbader). In beiden Individuen ist die Spaltbarkeit parallel (001) zu erkennen. Parallel (001) liegen Plagioklaseinschlüsse. Liegen die Plagioklase an der Zwillingsgrenze, so folgt diese den Plagioklasflächen. Ragt ein eingeregelter Plagioklas in das andere Sanidinindividuum, so erscheint das überragende Ende von dem Sanidin angefressen oder aufgezehrt.

die Bestimmung jeweils eines Kristalls genügt. Die anderen wurden zur Kontrolle mit vermessen. Es ergab sich, daß c in der Ebene (001) des Sanidins liegt und dabei meist parallel der Kante (001) / (110) bzw. der Kante (001) / ($\bar{1}\bar{1}$ 0) verläuft. Rechnerisch ermittelt ist der Winkel zwischen c der Plagioklasse und dem Flächenpol (010) des Sanidins bei Plagioklas mit 30% An $33^\circ 12'$. Die Tabelle enthält die Meßergebnisse von 70 Plagioklaseinschlüssen mit (010) parallel (001) des Sanidins, von denen 54 mit c parallel der Kante (001) / (110) bzw. (001) / ($\bar{1}\bar{1}$ 0) liegen. 7 Kristalle

Tabelle der Ergebnisse der U-Tischvermessung an 70 Plagioklaseinschlüssen in einem Sanidinkristall. M der Plagioklasse parallel P des Sanidins.

(Die 70 Plagioklasse bestanden aus Albit- und Karlsbader Zwillingen. Da die c -Achse für alle Einzelindividuen gleich liegt, wird jeweils nur ein Meßwert angegeben, obwohl alle Einzelindividuen vermessen wurden.)

Der theoretische Winkelwert beträgt $33^\circ 12'$. Die gemessenen Werte sind:

Nr. des Kristalls.	Meßwert (Winkel zwischen c Plagioklas und Flächenpol (010) Sanidin).	Nr. des Kristalls.	Meßwert (Winkel zwischen c Plagioklas und Flächenpol (010) Sanidin).
1, 2, 3 und 4	30°	35, 36, 37	34°
5	33°	38	29°
6 und 7	34°	39 (wie 8)	41°
8 (theoretisch 40)	41° [c parallel der Kante (001)/($\bar{1}\bar{1}$ 0)]	40	48°
		41, 42	33°
		43, 44	30°
9	32°	45	31°
10	34°	46	45°
11	48°	47 (wie 8)	40°
12, 13, 14, 15,	33°	48	25°
16, 17, 18, 19	34°	49	35°
20	31°	50	32°
21 (wie 8)	40°	51, 52, 53	33°
22 (wie 8)	42°	54	34°
23	49°	55, 56, 57	33°
24	33°	58	31°
25	35°	59, 60, 61, 62	33°
26	31°	63 (wie 8)	40°
27, 28	35°	64	22°
29	65°	65	18°
30	33°	66	32°
31	24°	67, 68	33°
32, 33	29°	69	31°
34	32°	70 (wie 8)	40°

liegen mit c parallel der Kante $(001) / (10\bar{1})$ und bei den restlichen 9 konnte keine Regelung festgestellt werden. Die gemessenen Winkel für c zum Flächenpol (010) pendeln zwischen 29° und 36° (theoretisch $33^\circ 12'$), zeigen

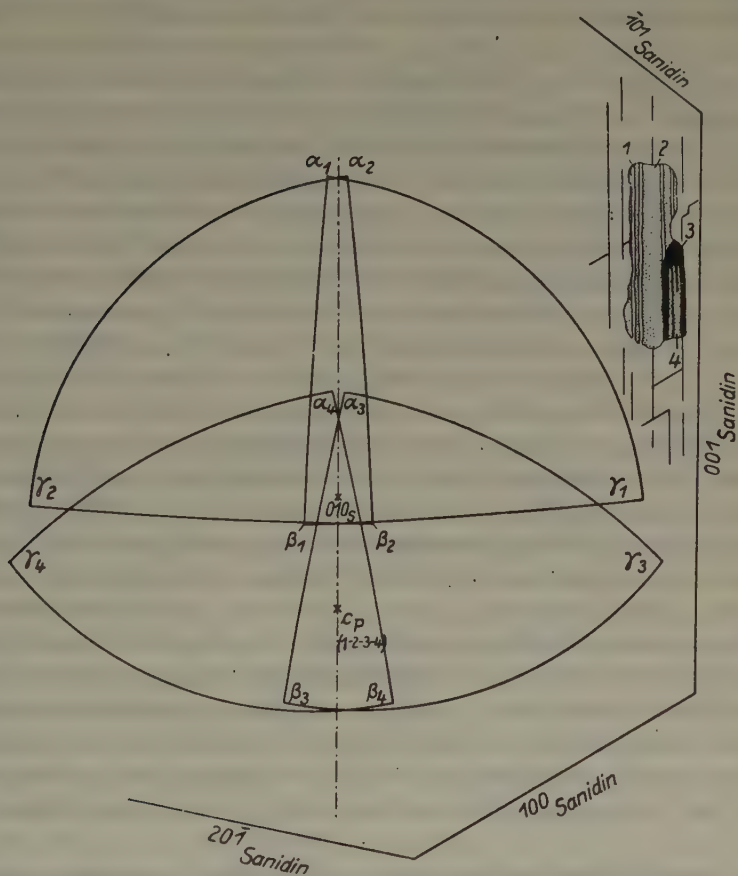


Fig. 6. Lage der optischen Vektoren eines Plagioklasdoppelzwillings in dem Sanidinschliff $// 010_{\text{Sanidin}}$. $010_{\text{Plagioklas}} // 001_{\text{Sanidin}}$.

also eine sehr geringe Streuung, die zum Teil im Wechsel des Plagioklaschemismus bedingt liegt. Auf Fig. 6 sind die optischen Vektoren und der Häufungspunkt für c mit dem dazugehörigen Sanidin- und Plagioklas-kristall gezeichnet.

Messungen an Plagioklasen, die mit M nicht auf P des Sanidins sondern auf einer anderen Sanidinfläche lagen, ergaben ebenfalls eine Regelung derart, daß eine Kante des Plagioklases parallel einer Kante des

Sanidins liegt. Das bisher vermessene Material ist aber noch nicht ausreichend, um für jede Fläche eine bevorzugte Kante angeben zu können. Nur Messungen von Kristallen, bei denen M (Plagioklas) parallel M (Sanidin) liegt, ergeben eindeutig c (Plagioklas) parallel c (Sanidin), entsprechend den von Popoff (5) am Rapakiwi beobachteten Verwachsungen.

Mit Sicherheit kann gesagt werden, daß immer eine Fläche des Plagioklases (und zwar M) parallel einer Fläche des Sanidins liegt und außerdem eine oder mehrere Kanten des Plagioklases parallel einer Kante des Sanidins sind. Dies Ergebnis stimmt überein mit den Beobachtungen, die Mügge (4, Seite 438) bei regelmäßigen Verwachsungen von Mineralien verschiedener Art zusammenfaßt: »Man darf daraus wohl schließen, daß es bei allen diesen Verwachsungen von Krystallen ähnlicher Symmetrie nicht sowohl darauf ankommt, die krystallographischen Axen und Symmetrieelemente parallel zu orientieren, als vielmehr darauf, eine oder mehrere Flächen und Kanten mit gleichen oder ähnlichen Winkeln gleichzurichten.«

Bei gleichzeitigem Wachstum von Kristallen oder der nachträglichen Überwachsung eines Minerals durch ein anderes ist diese Regel bekannt. Im vorliegenden Fall kann man aber nicht annehmen, daß Keime von Plagioklasen sich auf Sanidinflächen anlagerten und mit dem Sanidin weiterwuchsen. Die Plagioklaseinsprenglinge in der feinkörnigen Grundmasse des Gesteins stimmen in Größe, Chemismus, ihren Einschlüssen und vor allem Korrosionserscheinungen so mit denen in den Sanidinen überein, daß man die Plagioklase als ältere Bildungen deuten muß, die nachträglich von den wachsenden Sanidinkristallen umschlossen und eingeregelt wurden. Außer Plagioklas sind auch noch Biotit und selten Titanit geregelt im Sanidin zu finden. Die Biotite liegen dann auch immer mit ihrer größten Fläche, also der Basis, auf einer Fläche des Sanidins. Bei den Titaniten liegt anscheinend die Zwillingssebene (100) parallel einer Fläche des Sanidins.

Dafür, daß die Plagioklase älter als die Sanidine und von diesen später als fertige Kristalle mit eingebaut wurden, sprechen auch noch zwei weitere Erscheinungen.

Auf Fig. 3 (linke untere Ecke) ist ein Plagioklaskristall zwischen zwei anderen Plagioklasen »eingeklemmt«. Das heißt, er wurde von den benachbarten Kristallen festgehalten, so daß er nicht mehr gedreht und in den Sanidin geregelt eingebaut werden konnte. Er wurde eingemessen und seine c -Richtung entspricht ebensowenig wie seine M -Fläche einer Kantenrichtung bzw. Fläche des Sanidins. Derartige Fälle sind mehrmals zu beobachten.

Bei Sanidinzwillingen (wie auf Fig. 5) ragen manchmal Plagioklase, die in den Sanidin geregelt eingebaut sind, mit einem kleinen Ende in das andere Sanidinindividuum über die Zwillingsgrenze hinüber, während sonst die Zwillingsgrenze möglichst der Fläche des Plagioklases folgt. Diese Enden sind dann stark korrodiert und erscheinen von dem Sanidin, der sie nicht mechanisch einregeln kann, angefressen oder größtenteils aufgelöst. (Vgl. hierzu W. Schmidt, 7, Seite 108.)

Daß in einer Schmelze sich Kristalle mit ihren größten Flächen aneinander legen, ist als Wirkung reiner Oberflächenkräfte zu erklären. (Vgl. Lit. 2.) Diese sind zunächst ganz allgemein Adhäsionskräfte, die neben der speziellen Oberflächenenergie der einzelnen Fläche im wesentlichen vom Lösungsmittel abhängen. Daneben aber wirken an der Oberfläche Gitterkräfte, die den kleinen Kristall in der Schmelze (oder Lösung) so drehen, daß er bestimmten Gittergeraden des wachsenden Wirtskristalls angepaßt wird. Hierdurch entsteht eine Art »Anlagerungsregelung«, die bei Weiterwachsen des Wirtskristalls zu einer »Internregelung« führt.

Handelt es sich nicht um Einregelung flächenhaft ausgebildeter Kristalle, sondern um aufgelagerte Keime, so fehlen bevorzugte Flächen, welche die Einregelung parallel einer Wirtfläche erleichtern. So werden die Kalifeldspäte des Rapakiwis durch die Plagioklaskeime allseits so umwachsen, daß ihre *c*-Achse mit der *c*-Achse des Kalifeldspats überall zusammenfällt, gleichgültig auf welcher Fläche die Plagioklasrasen aufgewachsen sind.

Weitere Untersuchungen müssen klären, wann bei einem wachsenden Kalifeldspat die vorgefundenen Plagioklase der Grundmasse eingeregelt, wann sie aufgezehrt, und wann sie regellos oder schließlich unter Übernahme einer Primärregelung in den Wirtskristall übernommen werden. Intergranulare des Grundgewebes, Zustand der Grenzflächen, »Benetzbarkeit« bzw. Oberflächenspannung, mithin Zustand des Lösungsmittels bzw. der Schmelze werden hier die ausschlaggebenden Faktoren sein. Für die Kalifeldspäte von Gängen, Tiefengesteinen, Metamorphiten und Schollen werden sich auf Grund der Beobachtungen an bereits untersuchtem Material wichtige Unterscheidungsmerkmale ergeben.

Literaturverzeichnis.

1. F. K. Drescher-Kaden, Beiträge zur Kenntnis der Migmatit- und Assimilationsbildungen, sowie der synantetischen Reaktionsformen. I. Über Schollenassimilation und Kristallisationsverlauf im Bergeller Granit. Chem. d. Erde. 12 (1940) 304—417.

- 90 A. Maucher: Über geregelte Plagioklaseinschlüsse in Orthoklas (Sanidin).
2. Th. Ernst und H. v. Wartenberg, Die Kornregelung in Sinterkorund. Z. angew. Mineral. 1 (1939) 115—124.
 3. A. Maucher, Über die Erzvorkommen von Keban-maden (Türkei). Z. prakt. Geol. 46 (1938) 79—84.
 4. O. Mügge, Die regelmäßigen Verwachsungen von Mineralen verschiedener Art. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 16 (B) (1903) 335—475.
 5. B. Popoff, Mikroskopische Studien am Rapakiwi des Wiborger Verbreitungsgebietes. Fennia 50 (1928) Nr. 34, 1—43.
 6. M. Reinhard, Universaldrehtischmethoden. Basel 1931.
 7. W. Schmidt, Tektonik und Verformungslehre. Berlin 1932.

Im Felde, Juni 1942.

Eingegangen am 13. August 1942.

Über die Thomson-Gibbssche Gleichung und über die sogenannte Theorie der Verwachsungskonglomerate.

Von I. N. Stranski, z. Z. Breslau.

I. Einleitung.

Die Thomson-Gibbssche Gleichung ist für alle Fragen des Entstehens, Wachstums und Gleichgewichts von Phasen von grundsätzlicher Bedeutung, wie z. B. die Nernstsche Gleichung für die gesamte Elektrochemie. Die Ableitung der Thomson-Gibbsschen Gleichung und insbesondere deren Handhabung scheint aber bei weitem nicht allgemeines Wissensgut der interessierten Kreise zu sein, wie es wünschenswert wäre. Zu diesem Schluß kommt man unwillkürlich, wenn man z. B. die seit mehr als 12 Jahren fortlaufend erscheinenden Veröffentlichungen von D. Balarew betrachtet. In seinen Veröffentlichungen versucht nämlich dieser Autor eine eigenartige Anschauung über das Gleichgewicht und über die Wachstumsvorgänge bei Kristallen zu entwickeln und auch durch eigene Versuche und kritische Stellungnahme gegenüber anderen, wohlbegründeten Anschauungen zu stützen, wobei er sich durchwegs auf die Thomson-Gibbssche Gleichung beruft. Die Veröffentlichungen von Balarew beruhen aber tatsächlich auf primitiven Fehlern und einem vollen Mißverstehen dieser Gleichung und haben bereits von verschiedenen Seiten eine starke Ablehnung erfahren¹⁾. Die bisher geübte Kritik hat den Charakter seiner weiteren Veröffentlichungen nicht geändert, sie hat aber auch nicht deren Aufnahme in Fachzeitschriften nennenswert zu beeinflussen vermocht.

Im folgenden soll daher der Versuch unternommen werden, die augenscheinlich vorhandene Lücke auszufüllen. Es soll elementar und anschaulich die Thomson-Gibbssche Gleichung hergeleitet und gezeigt werden, was sie uns gibt und was nach derselben unerlaubt und sinnlos wäre. Letzteres soll insbesondere an Hand einiger der von Balarew gelieferten Beispiele demonstriert werden, wenn auch nur soweit dies für die Besprechung der Theorie der Verwachsungskonglomerate selbst notwendig erscheint. Es wäre übrigens ein schwer zu bewältigendes Unternehmen,

1) Vgl. hierüber z. B.: I. N. Stranski, Kolloidchem. Beih. **32** (1931) 197; H. Seifert, Z. Kristallogr., Referatenteil (1934) 198; E. Orowan, Z. Kristallogr. **93** (1936) 181.

alle widerspruchsvollen Auffassungen und Fehler in dessen Arbeiten hier anzuführen, und dies soll auch nicht der eigentliche Zweck der vorliegenden Abhandlung sein. Anschließend soll der Wert der von Balarew als Bestätigung seiner Theorie angeführten Versuche und der von ihm geübten Kritik an Hand je eines einzigen prägnanten Falles beleuchtet werden, was vollkommen ausreichen dürfte.

II. Die Thomson-Gibbssche Gleichung.

Die sogenannte Thomsonsche Gleichung ist eine Näherungsgleichung, die sich auf Flüssigkeitströpfchen bezieht und den Tröpfchendampfdruck als Funktion des Tröpfchenhalbmessers liefert. Unter vereinfachenden Annahmen läßt sie sich leicht thermodynamisch, wie auch kinetisch ableiten und lautet:

$$p_r = p_\infty \cdot e^{2M\sigma/rRT} = p_\infty \cdot e^{2V\sigma/rRT}. \quad (1)$$

Hierin ist M das Molekulargewicht, σ die freie Energie pro cm^2 der Oberfläche, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, ϱ die Dichte und $\frac{M}{\varrho} = V$ das Molvolumen der Flüssigkeit. In Fig. 1 ist diese Gleichung

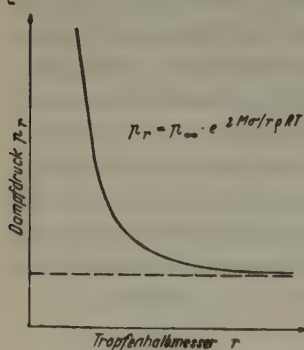


Fig. 1. Dampfdruck p_r eines kugelförmigen Flüssigkeitströpfchens als Funktion des Tröpfchenhalbmessers r .

graphisch wiedergegeben, wobei alle Größen außer p_r und r als konstant angenommen sind. Man betrachtet nämlich σ als vom Tröpfchenhalbmesser unabhängig, was praktisch auch stets richtig sein dürfte. Es steht aber nichts im Wege, σ in der Gleichung noch als eine Funktion von r hinzustellen.

Für den weiteren Gebrauch sei zunächst diese Gleichung mit Hilfe eines thermodynamischen Kreisprozesses abgeleitet: Es seien zwei Tröpfchen derselben Flüssigkeit mit den Halbmessern r_1 und r_2 ($r_1 < r_2$) gegeben. Beide Tröpfchen sollen im Gleichgewicht mit eigenen Dampfphasen stehen, deren Drucke wir mit p_{r_1} und p_{r_2} bezeichnen. Die Dampfphasen müssen räumlich begrenzt sein, damit die Gleichgewichte stabil werden. Wir destillieren nun reversibel und isotherm die sehr kleine Flüssigkeitsmenge dm (damit der Tröpfchenhalbmesser und der Dampfdruck als praktisch ungeändert angenommen werden können) vom Tröpfchen 1 zum Tröpfchen 2 hinüber. Benutzen wir die ideale Gasgleichung, so ergibt sich die bei diesem Vorgang gewonnene Arbeit zu $\frac{dm}{M} R T \ln \frac{p_{r_1}}{p_{r_2}}$. Wir ziehen nun mit

einer Pipette dieselbe Menge dm vom 2. Tröpfchen reversibel und isotherm heraus und spritzen sie in das 1. Tröpfchen hinein, womit der Kreisprozeß geschlossen wäre. Die dabei gewonnene Arbeit ist annähernd gleich $\left(\frac{2\sigma}{r_2} - \frac{2\sigma}{r_1}\right) dv = \frac{2\sigma dm}{\varrho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)$ zu setzen. Da die Summe der insgesamt gewonnenen Arbeit null sein muß, so folgt direkt¹⁾:

$$\ln \frac{p_{r_1}}{p_{r_2}} = \frac{2V\sigma}{RT} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$$

oder für $r_1 = r$ und $r_2 = \infty$ Gleichung (1).

Gehen wir nun zu den Kristallen über, so ergibt sich zunächst die Frage nach der Gleichgewichtsform, die bei den Flüssigkeiten leicht zu erledigen war; bei den Flüssigkeiten ist nämlich die Kugelform, d. h. die Form kleinster Oberfläche bei konstantem Volumen, selbstverständlich auch die Minimumform der freien Oberflächenenergie, da es nur ein σ gibt. Bei den Kristallen entspricht aber einem jeden Schnitt ein anderes σ . Es ist zwar offenbar, daß die Gleichgewichtsform der Gibbsschen Bedingung

$$\sum F_i \cdot \sigma_i = \text{minimum} \quad (2)$$

bei konstantem Volumen genügen muß, wobei F_i den Flächeninhalt der i -ten Fläche und σ_i ihre spezifische freie Oberflächenenergie bedeutet. Es hat aber ziemlich lange gedauert, bis man die Methoden zur Auffindung der Gleichgewichtsform und die der Gleichung (1) entsprechende Beziehung für Kristalle allgemein klarlegte.

Im folgenden wollen wir anschaulichkeitshalber nicht gleich mit dem allgemeinen Fall, sondern mit der Erläuterung eines besonders einfachen Sonderfalles beginnen. Zu diesem Zweck machen wir im Voraus die Annahme, daß die Gleichgewichtsform als einfach bereits bekannt ist, und wählen als solche den Würfel.

In Analogie zur obigen Untersuchung der Flüssigkeitströpfchen seien diesmal also zwei Kristallwürfelchen desselben Stoffes mit den Kantenlängen $a_1 = 2r_1$ und $a_2 = 2r_2$ ($r_1 < r_2$) gegeben. Beide Würfelchen seien wieder im Gleichgewicht mit eigenen Dampfphasen von den Drucken p_{r_1} und p_{r_2} . Nun sublimieren wir reversibel und isotherm die sehr kleine Kristallmasse dm vom Kriställchen 1 zum Kriställchen 2 hinüber. Die hierbei gewonnene Arbeit ergibt sich wiederum zu $\frac{dm}{M} RT \ln \frac{p_{r_1}}{p_{r_2}}$. Die zum Kriställchen 2 hinzugekommene Masse blättern wir von neuem ab und

1) Die Kompressibilität der Flüssigkeit ist vernachlässigt und der im Tröpfchen zusätzlich wirkende Druck gleich $\frac{2\sigma}{r}$ gesetzt. Vgl. hierüber M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig 1939, S. 87.

bauen sie an das Kriställchen 1 wieder an. Die dabei gewonnene Arbeit ist annähernd gleich $(dF_2 - dF_1) \sigma$ zu setzen, wobei mit F_1 bzw. F_2 der Gesamtflächeninhalt des 1. bzw. 2. Kriställchens bezeichnet worden ist. Da $dm = 8 \rho dr^3 = 24 \rho r^2 dr$ und $dF = 48 r dr$ ist, so folgt direkt:

$$\ln \frac{p_{r_1}}{p_{r_2}} = 2 V \sigma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) / R T$$

oder für $r_1 = r$ und $r_2 = \infty$ (in logarithmischer Form) wieder Gleichung (1):

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = 2 V \sigma / R T. \quad (3)$$

Hierbei stellt jetzt r die Zentraldistanz der Würfelfläche bzw. den Halbmesser der im Würfel einbeschriebenen Kugel dar.

Wollen wir die Ableitung noch genauer durchführen, so müssen wir allerdings auch die Kanten mitberücksichtigen, indem wir die spezifische freie Würfelmantelenergie nach Born und Stern¹⁾ einführen. Bezeichnen wir dann mit κ diese Größe und berücksichtigen, daß $dL = 24 dr$ ist (L = Gesamtkantenlänge des Würfels), so ergibt sich wie oben:

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = 2 V \left(\frac{\sigma}{r} + \frac{\kappa}{2 r^2} \right) / R T. \quad (4)$$

Eine Berücksichtigung der Eckenenergien kann in gleicher Weise nicht gesehen, da die Eckenanzahl des Würfels bei Änderung der Kristallgröße konstant bleibt. Führt man jedoch noch eine Abhängigkeit der spezifischen Oberflächen-, Kanten- und Eckenenergien von der Kriställchengröße ein, so gelangt man freilich zu noch weiteren Gliedern im Exponenten der Gleichung²⁾. Soviel man jetzt schon übersehen kann, würde diese Verfeinerung kaum irgendwo eine praktische Rolle spielen. Schließlich sei noch auf die Abhandlung von R. Fricke³⁾ verwiesen, in welcher die Temperaturabhängigkeit von σ allerdings nur bei nichtpolaren Kristallen untersucht worden ist.

Das in Gleichung (3) enthaltene Ergebnis läßt sich nun verallgemeinern: Erstens gilt diese Gleichung nicht nur für Kristalle mit einfacher Würfelform, sondern ganz allgemein für eine jede einfache geschlossene Kristallform, indem r die jeweilige Zentraldistanz (Halbmesser der einbeschriebenen Kugel) darstellt. (Die Kugelform bei den Flüssigkeiten ergibt sich als Sonderfall, indem die einfache Gleichgewichtsform ein Unendlichvielflächner ist.) Die Gleichgewichtsform braucht aber weiter auch gar nicht einfach zu sein, damit Gleichung (3) gilt, sondern kann eine beliebige Kombination darstellen.

1) M. Born und O. Stern, Ber. Berl. Akad. 48 (1919) 901.

2) I. N. Stranski, Ber. Wien. Akad. 145 (1936) 840; Mh. Chem. 69 (1936) 234;

I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) 35 (1937) 427.

3) R. Fricke, Z. physik. Chem. (B) 52 (1942) 284.

Die allgemeine Beziehung (5) ist eigentlich erst von Volmer¹⁾ aufgestellt worden, wenn auch viele Folgerungen aus derselben bereits bekannt waren (vgl. w. u.). Wir wollen aber auch weiterhin für sie die Bezeichnung

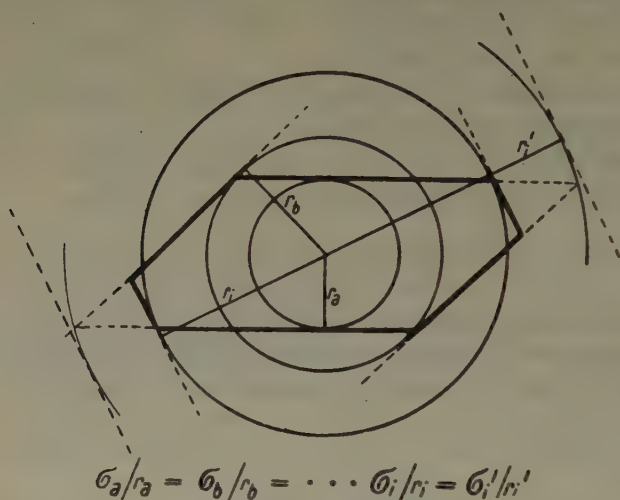


Fig. 3. Konstruktion der Kristallgleichgewichtsform nach Wulff unter der Voraussetzung, daß sämtliche σ -Größen bekannt sind. Die Fläche i erscheint an der Gleichgewichtsform, falls ihre freie spezifische Oberflächenenergie den Wert σ_i hat, nicht aber wenn der Wert σ_i' beträgt.

Thomson-Gibbssche Gleichung, nach den Pionieren des Gebietes, beibehalten.

Mit Rücksicht auf die weiter unten gegebene Erörterung der Theorie der Verwachsungskonglomerate seien einige der offenbaren Folgerungen aus der Thomson-Gibbsschen Gleichung nochmals besonders hervorgehoben:

Das Gleichgewicht des Kriställchens mit komplizierter Gleichgewichtsform kann somit mit Hilfe der Werte einer jeden Kristallflächenart ausgedrückt werden. Das jeweilige r_i , das proportional σ_i sein muß, ist einfach die Zentraldistanz der Fläche i am Kriställchen und hat mit einer Krümmung der Fläche, die stets null ist, nichts zu tun. Das Gleichgewicht des Kriställchens kann eigentlich auch durch die Werte σ_i und r_i einer Fläche ausgedrückt werden, die an der Gleichgewichtsform nicht mehr erscheint, also am Kriställchen selbst normal gar nicht vertreten ist. In diesem Fall ist aber dann r_i größer oder sogar außerordentlich viel größer

1) M. Volmer, a. a. O., S. 90.

als ein lineares Maß der Gleichgewichtsform. Es ist auch ganz grob klar, daß r_i um so größer sein muß, je größer σ_i ist, wie es auch in Fig. 3 verdeutlicht worden ist, wo die Fläche i , falls ihre spez. Oberflächenenergie den kleineren Wert σ_i besitzt, noch zur Gleichgewichtsform gehört, bei einem größeren σ_i (etwa σ'_i) aber nicht. Im letzteren Fall tritt dann an Stelle der Fläche eine Kante bzw. Ecke auf.

Folgendes sei hier noch kurz vermerkt: Die Gleichung (1) bzw. (4) oder (5) wird ausschließlich dazu benutzt, um p_{r_i} als Funktion von r_i zu bestimmen, wobei, wie bereits erwähnt, σ_i als von r_i unabhängig gesetzt wird. Eine Abhängigkeit kann z. Z. nur auf rechnerischem Wege abgeschätzt werden und hat sich bei allen bis jetzt durchgerechneten Fällen als vernachlässigbar klein herausgestellt¹⁾. Es ist auch vorläufig nicht daran zu denken, die Kurve $p_{r_i} = f(r_i)$ experimentell so genau zu bestimmen, daß man daraus ersehen kann, ob sie steiler oder flacher ansteigt als die unter der Voraussetzung eines konstanten σ_i abgeleitete Kurve.

Hier möge die Thomson-Gibbssche Gleichung noch mit Hilfe der Abtrennungsarbeiten einzelner Bausteine abgeleitet und erläutert werden. Die Ersetzung der Größen σ , κ und ε (spezifische Eckenenergie) durch die Abtrennungsarbeiten einzelner Kristallbausteine²⁾ erwies sich gerade bei den molekularen Betrachtungen als ein besonders glücklicher Griff. (An sich ist es korrekter, nach Volmer³⁾ dazu die thermodynamischen Potentiale $\mu_i = -k T \ln v_i = -\varphi_i - k T \ln \bar{v}_i$ zu verwenden. Hierin bedeutet v_i die der Abtrennungsarbeit φ_i entsprechende reziproke Sättigungskonzentration in der Dampfphase und \bar{v}_i das Schwingungsvolumen des Bausteins selbst. Solange man aber nicht genauer zwischen den Schwingungsvolumina der einzelnen Bausteine der Kristalloberfläche unterscheiden kann — Volmer stellt sie auch bei den Anwendungen einander gleich —, würde dies nur zu einer komplizierteren Schreibweise führen.)

1) Die σ -Werte der 001-Fläche des NaCl-Kristalls als Funktion der Kriställchengröße sind bei I. N. Stranski und L. Krastanow (Ber. Wien. Akad. 146 (1938) 800; Mh. Chem. 71 (1938) 354) angegeben. Da nur die elektrostatischen Anteile berücksichtigt worden sind, kann man die σ -Werte selbst nur als obere Grenzwerte betrachten. Die σ -Differenzen dürften aber ziemlich genau die gesuchte Abhängigkeit ergeben.

2) W. Kossel, Ber. Götting. Akad. 1927, 135; Leipziger Vorträge 1928; Probl. der mod. Physik, herausg. von P. Debye, Leipzig 1928, letzte Abhandlung; Naturwiss. 18 (1930) 901; I. N. Stranski, Z. physik. Chem. 186 (1928) 259; (B) 11 (1931) 342; (B) 17 (1932) 127.

3) M. Volmer, a. a. O., S. 42.

Bleiben wir bei der obigen thermodynamischen Ableitung der Gleichung (3), ohne uns aber vorläufig auf einen Sonderfall zu beschränken, so läßt sich der dort angegebene Kreisprozeß auch mit Hilfe der Abtrennungsarbeiten einzelner Bausteine durchführen, indem an Stelle von $(dF_2 - dF_1)\sigma$ einfach der Ausdruck $(\bar{\varphi}_{a_1} - \bar{\varphi}_{a_2}) dN$ gesetzt wird. Hierin bedeutet dann dN die Anzahl der übersublimierten Bausteine und $\bar{\varphi}_{a_i}$ die mittlere Arbeit pro Baustein, die man bei der Entfernung der dN Bausteine von der Oberfläche des Kriställchens i zu leisten hat¹⁾. Daraus folgt:

$$\frac{dm}{M} R T \ln \frac{p_{a_1}}{p_{a_2}} = dN k T \ln \frac{p_{a_1}}{p_{a_2}} = dN (\bar{\varphi}_{a_2} - \bar{\varphi}_{a_1});$$

$$\ln \frac{p_{a_1}}{p_{a_2}} = \frac{\bar{\varphi}_{a_2} - \bar{\varphi}_{a_1}}{k T}.$$

Setzt man wiederum $a_1 = a$ und $a_2 = \infty$, so ergibt sich:

$$\ln \frac{p_a}{p_\infty} = \frac{\bar{\varphi}_\infty - \bar{\varphi}_a}{k T} = \frac{\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_a}{k T}. \quad (6)$$

Die mittlere Abtrennungsarbeit beim unendlich großen Kristall $\bar{\varphi}_\infty$, ganz gleich, ob man sich auf eine Ablösung der obersten Netzebenen beschränkt, oder aber den ganzen Kristall abbaut, ergibt sich stets gleich der Abtrennungsarbeit $\varphi_{1/2}$ eines Bausteins in der Halbkristallage (vgl. Fig. 4), bzw. gleich der sogenannten Gitterenergie pro Baustein²⁾. Durch $\bar{\varphi}_\infty = \varphi_{1/2}$ ist daher der Sublimationsdruck eines sehr großen Kristalls auf Grund der Dampfdruckgleichung, die wir abgekürzt

$$\ln p_\infty = -\bar{\varphi}_\infty / k T + A \quad (7)$$

schreiben, festgelegt. Bei einer Wegnahme von Bausteinen aus der Halbkristallage oder bei einer Anlagerung von solchen bleibt die Lage selbst erhalten, und die Energie jedes Einzelschrittes bleibt auch praktisch stets gleich $\varphi_{1/2}$. Der unendlich große Kristall kann eben nur dann im Gleichgewicht mit seiner Umgebung sein, wenn die Konzentration in dieser eine solche ist, daß die Anlagerung eines Bausteins an der Halbkristallage gleich wahrscheinlich dem Weggang eines Bausteins von derselben Stelle ist. Es ist weiter einleuchtend, daß die Gitterstellen an der Kristalloberfläche, denen eine geringere Abtrennungsarbeit als $\varphi_{1/2}$ zukommt, bei dieser Konzentration praktisch unbesetzt sein werden. Gegenüber allen Gitter-

1) I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 100, 114, 312; Physik. Z. **36** (1935) 393; Ann. Physik. **23** (1935) 330; R. Kaischew, Z. Physik. **102** (1936) 684; M. Volmer, a. a. O., S. 42, 87—97.

2) Siehe Anm. 2 S. 97.

stellen der Kristalloberfläche, denen eine größere Abtrennungsarbeit als $\varphi_{1/2}$ zukommt, wird hingegen die Gleichgewichtskonzentration übersättigt sein.

Ist aber der Kristall klein (endlich), so existiert keine Lage an der Kristalloberfläche, die die Rolle der Halbkristallage übernehmen könnte. Für die theoretische Behandlung des Problems ist zunächst eine genaue Definition von $\bar{\varphi}_a$ erforderlich, und es läßt sich leicht zeigen¹⁾, daß $\bar{\varphi}_a$ einfach als die Abtrennungsarbeit je Atom (Molekül), gemittelt über eine ganze oberste Flächennetzebene eines dreidimensionalen Kristalls, bzw. über eine Randnetzreihe eines zweidimensionalen Kristalls, aufzufassen ist. (Das Gleichgewicht an einer jeden Kristallfläche läßt sich am einfachsten durch die Bedingung angeben, daß die Wahrscheinlichkeit für die Verdampfung einer ganzen obersten Netzebene gleich ist der Wahrscheinlichkeit der Rückbildung einer solchen durch Kondensation aus der Dampfphase.)

Es ist nun einleuchtend, daß die Flächen einer Gleichgewichtsform, die alle gleichzeitig im Gleichgewicht mit derselben Dampfphase stehen sollen, den gleichen Wert für $\bar{\varphi}_a$ aufweisen müssen. Da weiter die Kristallkanten und -ecken als virtuelle Flächen zu behandeln sind, so müssen außerdem die Kristalleckenbausteine alle eine Abtrennungsarbeit aufweisen, die mindestens gleich $\bar{\varphi}_a$ ist. Auf diese Weise gelangt man dann zum folgenden Verfahren, um die Gleichgewichtsform eines Kristalls, die einem bestimmten $\bar{\varphi}_a$ (womit der Dampfdruck p_a nach einer der Gleichung (7) ähnlichen

$$\ln p_a = -\bar{\varphi}_a/kT + A \dots \quad (8)$$

mitbestimmt ist) entsprechen würde, aufzufinden: Man geht von einer beliebigen einfachen Kristallform aus und entfernt der Reihe nach alle Bausteine, deren Abtrennungsarbeit kleiner als $\bar{\varphi}_a$ ist. Dabei erscheinen alle Flächen, die zur Gleichgewichtsform gehören. Nun variiert man die Flächeninhalte so lange, bis jede der Flächennetzebenen dasselbe $\bar{\varphi}_a$ aufweist. Dabei verschwinden noch alle die eventuell nicht zur Gleichgewichtsform gehörenden Flächen, und der Kristall genügt nach Form und Größe der Gleichgewichtsformbedingung²⁾³⁾).

1) Siehe Anmerkung 1 S. 98.

2) I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) 11 (1931) 342; I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. Kristallogr. 78 (1931) 373; I. N. Stranski, R. Kaischew und L. Krastanow, Z. Kristallogr. 88 (1934) 325; I. N. Stranski und R. Kaischew, Physik. Z. 36 (1935) 393; Ann. Physik 23 (1935) 330; M. Volmer, a. a. O., S. 87—97.

3) Es sei hier noch besonders darauf hingewiesen, daß wenn man von der obigen Gleichgewichtsformbedingung die Forderung nach der vorangehenden Entfernung aller loser gebundenen Bausteine streicht, man ebenfalls noch beliebige

Es sei noch bemerkt, daß die Subtraktion von (7) und (8) direkt (6) liefert. Insofern Gleichung (7) und (8) kinetisch ableitbar sind, ist damit die einfachste kinetische Ableitung der Gleichung (6) gegeben, die die Thomson-Gibbssche Gleichung als Sonderfall enthält. Ferner ist zu berücksichtigen, daß der Zusammenhang zwischen Kristallgröße und Dampfdruck nur bei Änderungen um ganze Netzebenen sinnvoll zu fassen ist, daß also dem Dampfdruck streng genommen nur bestimmte diskrete Werte zukommen, deren Orte aber auf der Kurve einer Thomson-Gibbsschen Gleichung liegen.

Das hier angegebene Verfahren möchte ich nun an Hand eines besonders einfachen und anschaulichen Beispiels erläutern, das bereits sehr oft zu solchen Zwecken herangezogen worden ist. Es ist das einfache kubische Gitter. Die Atome des Gitters seien außerdem absolut starr, und zwischen ihnen sollen nur Anziehungskräfte wirken, die mit zunehmender Entfernung stark abfallen oder entsprechend gerichtet sein mögen. Auf jedes Gitteratom entfällt das Volumen eines elementaren Würfelchens, dessen Kantenlänge r_1 gleich der Entfernung zwischen den Mittelpunkten zweier nächster Gitternachbarn ist. Ich benutze diesen Umstand, um die Atome selbst als Würfelchen darzustellen.

Ein Atom in der sogenannten Halbkristallage, wie es in Fig. 4 dargestellt ist, ist umgeben von 3 nächsten Nachbarn im Abstände r_1 (entsprechend der Hälfte seiner 6 Würfelflächen), 6 etwas weiter entfernten Nachbarn im Abstände $r_2 = r_1 \sqrt{2}$ (entsprechend der Hälfte seiner 12 Würfelfanten), 4 noch weiter entfernten Nachbarn im Abstände $r_3 = r_1 \sqrt{3}$ (entsprechend der Hälfte seiner Würfecken) usw. Dieser Tatbestand wird nach Kossel¹⁾ bekanntlich durch das Schema ausgedrückt: 3/6/4 . . . Die Anzahl der verschiedenen Nachbarn kann als ein relatives Maß für die Abtrennungsarbeit des Gitteratoms gelten, wozu dann folgende Bezeichnungsweise als geeigneter erscheint. Es sei die Abtrennungsarbeit eines

geschlossene einfache Formen konstruieren kann, die der Bedingung der Gleichheit von φ_s genügen und trotzdem keine Gleichgewichtsformen darstellen. In einer Diskussion mit Herrn Kaischew, die bereits mehrere Jahre zurückliegt, ergab sich für den Fall kombinierter Gleichgewichtsformen, daß die zu einfachen Formen ergänzten gleichartigen Flächen (bis auf vernachlässigbare Korrektionsglieder) stets die gleiche mittlere Abtrennungsarbeit aufweisen, wie die Flächen der Gleichgewichtsform selbst. Dies läßt sich auch aus der Beziehung (5) direkt folgern. Bei der Ermittlung von $\bar{\varphi}_s$ an den Flächen einfacher Formen, die keine Gleichgewichtsform darstellen, muß noch besonders die Anzahl der zu entfernenden Oberflächennetzebenen überprüft werden, damit durch ihre Entfernung keine Änderung des Oberflächenzustandes erfolgt.

1) W. Kossel, Leipziger Vorträge 1928; S. 17.

Atome von einem einzigen nächsten Gitternachbarn (im Abstande r_1) mit φ_1 bezeichnet, von einem einzigen zweitnächsten (im Abstande r_2) mit φ_2 usw. Dann ist die Abtrennungsarbeit eines Atoms in der Halbkristallage $\varphi_{1/2} = \bar{\varphi}_\infty$ folgendermaßen zu schreiben:

$$\varphi_{1/2} = 3\varphi_1 + 6\varphi_2 + 4\varphi_3 + \dots$$

Machen wir nun noch folgende Vereinfachung: Es sollen nur erstnächste Gitternachbarn aufeinander wirken; φ_2 und erst recht φ_3 usw. sollen alle gleich null gesetzt werden können. Dann ist die Gleichgewichtsform ein Würfel: Die das Gleichgewicht des unendlich großen Kristalls angegebende Abtrennungsarbeit $\varphi_{1/2}$ unterscheidet sich in nichts von der Abtrennungsarbeit ψ des Würfeckenbausteins (vgl. Fig. 4). $\psi = \varphi_{1/2} = 3\varphi_1$ ist aber größer als die das Gleichgewicht des endlichen Kristalls bedingende mittlere Abtrennungsarbeit $\bar{\varphi}_n$. Der am losesten gebundene Baustein, der Würfeckenbaustein, gehört demnach dem Kristall noch an, und die Würfelform kann durchaus stabil sein.

Um nun die mittlere Abtrennungsarbeit der Würfeloberflächenetzebene eines endlichen würfelförmigen Kristalls zu bestimmen, verfahren wir am anschaulichsten folgendermaßen. Wir entfernen zunächst der Reihe nach alle Bausteine, die eine Abtrennungsarbeit gleich $3\varphi_1$ besitzen (vgl. Fig. 5).

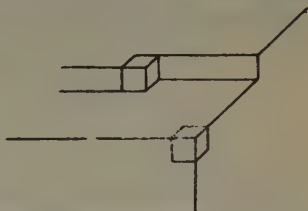


Fig. 4. Kristallbaustein in einer Halbkristallage und in der Würfecke beim einfachen kubischen Gitter.

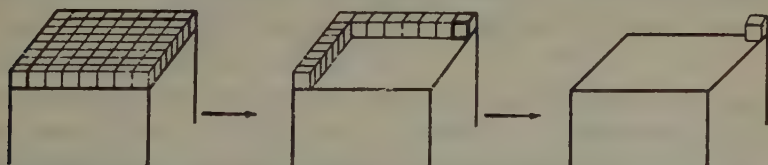


Fig. 5. Zur Berechnung der mittleren Abtrennungsarbeit einer Würfelfläche beim einfachen kubischen Gitter. Wirken nur erstnächste Gitterbausteine aufeinander, so beträgt die Abtrennungsarbeit pro Baustein beim schrittweisen Abbau während der 1. Etappe $3\varphi_1$, während der 2. Etappe $2\varphi_1$ und die des zuletzt verbliebenen Bausteins φ_1 .

Bezeichnen wir die Würfelfkante mit a und mit $n = \frac{a}{r_1}$ die Anzahl der Atome, die längs einer Würfelfkante Platz haben, so ist die Anzahl der Atome mit der Abtrennungsarbeit $3\varphi_1$ gleich $(n-1)^3$. Dann entfernen wir wieder der Reihe nach alle übrigen Atome bis auf ein letztes. Das sind $2(n-1)$ Atome, und deren Abtrennungsarbeit ist nur noch $2\varphi_1$.

Zum Schluß entfernen wir auch das letzte Atom, dessen Abtrennungsarbeit bloß noch φ_1 ist. Daraus ergibt sich die gesuchte mittlere Abtrennungsarbeit zu

$$\bar{\varphi} = \frac{(n-1)^2 \cdot 3\varphi_1 + 2(n-1) \cdot 2\varphi + \varphi_1}{n^2} = 3\varphi_1 - \frac{2\varphi_1}{n} = \varphi_{1/2} - \frac{2\varphi_1 r_1}{a} \dots \quad (9)$$

Es sei noch ausdrücklich bemerkt, daß $\bar{\varphi}_s$ von der Abbaureihenfolge unabhängig ist und daß die hier gewählte Abbaureihenfolge nichts mit einem wirklichen Ablösungsablauf zu tun zu haben braucht.

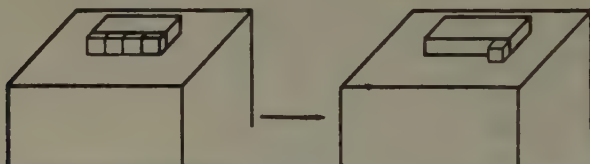


Fig. 6. Zur Berechnung der mittleren Abtrennungsarbeit des Randes eines Würfelnetzenebenengbildes beim einfachen kubischen Gitter. Wirken nur erstnächste Gitternachbarn aufeinander, so beträgt die Abtrennungsarbeit pro Baustein beim schrittweisen Abbau der Randreihe bis zum letzten Baustein $3\varphi_1$ und die des letzten Bausteins $2\varphi_1$.

Fig. 6 soll das ähnliche Verfahren an einem zweidimensionalen Fall veranschaulichen.

Aus (6) und (9) ergibt sich aber direkt die Thomson-Gibbssche Gleichung:

$$\ln \frac{p_a}{p_\infty} = \frac{2\varphi_1 r_1}{a k T} = \frac{4r_1^3 N}{a \cdot R T} \cdot \frac{\varphi_1}{2r_1^2} = \frac{4V\sigma}{a R T}.$$

Denn in unserem Fall ist $\sigma_{001} = \varphi_1/2r_1^2$ und $Nr_1^3 = V$ wiederum das Molvolumen des Kristalls.

Lassen wir nun die Annahme hinsichtlich der Wirkung nur erstnächster Gitternachbarn aufeinander fallen, berücksichtigen wir nämlich die Wirkung auch weiterer Nachbarn, so treten sukzessive mit der Vergrößerung der Reichweite der zwischenatomaren Kräfte im Gitter immer mehr und mehr Flächen an der Gleichgewichtsform auf.

Letzteres wollen wir an Hand eines noch durchsichtigeren Falles veranschaulichen. Dazu wählen wir eine Würfelnetzebene unseres einfachen kubischen Kristalls, wie sie in Fig. 7a dargestellt ist und die wir als zweidimensionalen Kristall behandeln wollen. Bei einer Wirkung nur erstnächster Nachbarn aufeinander würde das Quadrat (01) die Gleichgewichtsform darstellen. Denn dann wäre $\varphi_{1/2} = \psi = 2\varphi_1 > \bar{\varphi}_s$.

Sollen nun etwa noch die zweitnächsten Nachbarn (in Entfernung $r_2 = r_1 \sqrt{2}$) aufeinander wirken, so würde $\varphi_{1/2} = 2\varphi_1 + 2\varphi_2 > \psi = 2\varphi_1 + \varphi_2$ sein. Die Würfecke könnte bei einem hinreichend großen Kristall ($\varphi_{1/2} \geq \bar{\varphi}_a > \psi$) nicht mehr stabil sein. An ihrer Stelle würde ein neuer Rand (als eindimensionale Fläche 11) auftreten (vgl. Fig. 7b). Die Gleich-

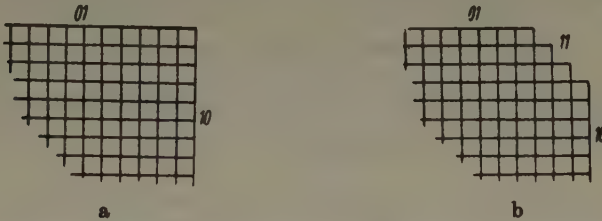


Fig. 7. Einfaches quadratisches Netz als Modell eines zweidimensionalen Kristalls. a) Die Gleichgewichtsform ist das Quadrat (01). b) An der Gleichgewichtsform erscheint noch der Rand 11.

gewichtsform würde durch die Bedingung gegeben sein: $\bar{\varphi}_{n,01} = \bar{\varphi}_{n,11}$, wobei die mittleren Abtrennungsarbeiten der Ränder durch folgende Ausdrücke gegeben sind:

$$\bar{\varphi}_{n,01} = \frac{(n_{01} - 1) \cdot 2\varphi_1 + \varphi_1 + n_{01} \cdot 2\varphi_2}{n_{01}} = \varphi_{1/2} - \frac{\varphi_1}{n_{01}},$$

$$\bar{\varphi}_{n,11} = \frac{n_{11} \cdot 2\varphi_1 + (n_{11} - 1) \cdot 2\varphi_2 + \varphi_2}{n_{11}} = \varphi_{1/2} - \frac{\varphi_2}{n_{11}}.$$

Die relativen Randlängen von 01 und 11 hängen somit nur von dem Verhältnis $\varphi_1 : \varphi_2$ ab. So z. B. wird in der Gleichgewichtsform für $n_{01} = 20$ und $\varphi_1 : \varphi_2 = 5$ $n_{11} = 4$ herauskommen.

Insofern diese Form von ihrem eigenen gesättigten Dampf umgeben ist, dessen Druck durch $\bar{\varphi}_{n,01} = \bar{\varphi}_{n,11}$ festgelegt wird, kommt ihr eine gewisse Stabilität zu, d. h. jeder An- oder Abbau von Bausteinen bedarf einer Schwankung der freien Energie. Denn alle Randbausteine haben eine größere und alle hinzukommenden Bausteine würden eine geringere Abtrennungsarbeit als $\bar{\varphi}_{n,01}$ haben. Diese Energieschwankungen betragen für die Kondensation eines neuen Randes an 01 und 11 (bei der Anlagerung des ersten Bausteins): $A_{01} = \bar{\varphi}_{n,01} - \varphi_1 - 2\varphi_2 = \varphi_1 \frac{n_{01} - 1}{n_{01}}$, $A_{11} = \bar{\varphi}_{n,11} - 2\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_2 \frac{n_{11} - 1}{n_{11}}$; für die Verdampfung eines vorhandenen Randes (bei der Verdampfung aller Randbausteine bis auf einen): $A'_{01} = (n_{01} - 1)(\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_{n,01}) = A_{01}$, $A'_{11} = (n_{11} - 1)(\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_{n,11}) = A_{11}$. Die Werte für beide Ränder sind verschieden, aber die Werte für Kondens-

sation und Verdampfung an ein und demselben Rand sind einander stets gleich, wie es beim Gleichgewicht auch sein muß¹⁾).

Diese Behandlungsweise läßt sich zwanglos auf beliebig weite Nachbarn erweitern. Hier sei noch kurz gezeigt, daß das Ergebnis der Gleichsetzung der $\bar{\varphi}$ -Werte der verschiedenen Flächen mit der Wulffschen Gleichgewichtsform-Konstruktion zusammenfällt. Aus der Bedingung $\bar{\varphi}_{n,01} = \varphi_1 - \frac{\varphi_1}{n_{01}} = \bar{\varphi}_{n,11} = \varphi_1 - \frac{\varphi_2}{n_{11}}$ folgt direkt $\frac{n_{01}}{n_{11}} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2}$, oder $\frac{a_{01}}{a_{11}} = \frac{\varphi_1}{\sqrt{2}\varphi_2}$, falls wir mit $a_{01} = n_{01} \cdot r_1$ und $a_{11} = n_{11} \cdot r_2 = n_{11} \cdot r_1 \cdot \sqrt{2}$ die Randlängen bezeichnen. Daraus folgt weiter:

$$\frac{\varphi_1 + 2\varphi_2}{\sqrt{2}\varphi_1 + \sqrt{2}\varphi_2} = \frac{\frac{\varphi_1 + 2\varphi_2}{r_1}}{\frac{2\varphi_1 + 2\varphi_2}{\sqrt{2}r_1}} = \frac{x_{01}}{x_{11}} = \frac{a_{01} + a_{11}\sqrt{2}}{a_{01}\sqrt{2} + a_{11}} = \frac{d_{01}}{d_{11}},$$

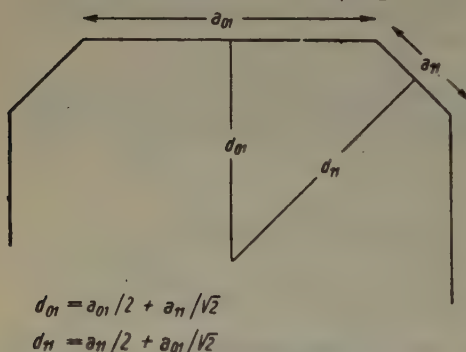


Fig. 8. Zentralsdistanzen und Randlängen von 01 und 11 beim quadratischen zweidimensionalen Kristall.

falls mit x_{01} und x_{11} die spezifischen Randenergien (an Stelle der spezifischen Oberflächenenergien im dreidimensionalen Fall) und mit d_{01} und d_{11} die Zentralsdistanzen (vgl. Fig. 8) bezeichnet werden. Die Gleichung $d_{01}/d_{11} = x_{01}/x_{11}$ stellt aber die Wulffsche Bedingung für den zweidimensionalen Fall dar²⁾).

Nun braucht die Gleichgewichtsform unseres Kristallmodells auch bei einer Wirk-

samkeit zweitnächster Nachbarn durchaus nicht stets die Ränder 01 und 11 gleichzeitig aufzuweisen. Sobald nämlich die das Gleichgewicht angegebende mittlere Abtrennungsarbeit $\bar{\varphi}_a$ kleiner geworden ist als φ , gehört der Quadrasteckenbaustein zur Gleichgewichtsform, d. h. letztere ist allein von Rändern 01 begrenzt. Beim obigen Beispiel für $\varphi_1 : \varphi_2 = 5$ würde dies

1) Siehe Anmerkung 1 S. 98.

2) I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) 26 (1934) 312. Aus der Gleichsetzung der Mittelwerte für 01 und 11 folgt streng genommen $a_{01}/(a_{11} - r\sqrt{2}) = \varphi_1/\varphi_2\sqrt{2}$. Insofern fast stets $r_1\sqrt{2}$ neben a_{11} vernachlässigbar ist, liefert diese Gleichung direkt die Wulffsche Gleichgewichtsformbedingung. Für sehr kleine Kriställchen wird demnach die Wulffsche Bedingung bereits ungenau und müßte durch die Mittelwertsmethode ersetzt werden.

eintreten bei $\bar{\varphi}_a \leq \varphi_{1/2} - \varphi_2 = 2,2 \varphi_1$, bzw. $\ln \frac{p_a}{p_\infty} \geq 0,2 \varphi_1 / k T$. In der Wulffschen Ausdrucksweise würde dieses Ergebnis folgendermaßen lauten: Da das Verhältnis der Zentralinstanzen in der Gleichgewichtsform durch die σ - bzw. x -Werte vorgeschrieben ist, so werden mit der Größenabnahme des Kristalls nacheinander alle Flächen in der Reihenfolge, wie ihr Inhalt auf untermolekulares Maß zusammenschrumpft, verschwinden.

Das zuletzt besprochene Ergebnis bildet die Grundlage für die Untersuchungen, die von mir und meinen Mitarbeitern unternommen wurden, um bei einigen metallischen Kristallen auf Grund von Wachstumsformen die Reichweite der zwischen den Gitteratomen wirksamen Kräfte abzuschätzen¹⁾.

Nach dieser Darlegung der Thomson-Gibbsschen Gleichung, in welcher nur völlig gesicherte Tatsachen wiedergegeben wurden, wollen wir im nächsten Abschnitt sehen, wie diese Gleichung von Balarew gehandhabt wird. Dabei werden wir notgedrungen dieselbe an weiteren Beispielen erläutern. Es sei noch bemerkt, daß sie von Balarew meistens als Ostwald-Freundlichsche oder Gibbs-Ostwald-Freundlichsche Gleichung bezeichnet wird, es handelt sich aber immer um dieselbe Gleichung, zu deren Herleitung Ostwald und Freundlich allerdings nichts beigetragen haben.

III. Die Theorie der Verwachsungskonglomerate und deren Begründung.

Die Grundannahmen von Balarew²⁾, worauf er seine ganze Theorie der Verwachsungskonglomerate aufbaut, sind 1. die „thermodynamische“ Unmöglichkeit von Kristallecken und -kanten und 2., daß ein ideal gebauter großer Kristall nicht einem stabilen Zustande entsprechen könnte und daher spontan in einen solchen mit Mosaikstruktur übergehen müsse. Beides will Balarew aus der Thomson-Gibbsschen Gleichung gefolgert haben.

Im Jahre 1930 geht Balarew zunächst von der irrigen Annahme aus, daß die Thomson-Gibbssche Gleichung die Abhängigkeit der Größe σ (er nennt sie fälschlich Oberflächenspannung³⁾) von r liefere, und daß der

1) I. N. Stranski und E. K. Paped, Z. physik. Chem. (B) 88 (1938) 451; I. N. Stranski, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) 72 (1939) 141; Österr. Chemiker-Ztg. 45 (1942) 145; R. Kaischew, L. Keremidschiew und I. N. Stranski, Z. Metallkunde 34 (1942) 201.

2) Die meisten Arbeiten sind in Kolloidchem. Beih., Kolloid-Z. und in Z. Kristallogr. erschienen.

3) In der Thomson-Gibbsschen Gleichung bedeutet σ die freie Oberflächenenergie pro Flächeneinheit (spezifische freie Oberflächenenergie). Bei den Kristallen

Anstieg der Löslichkeit (des Sublimationsdruckes) bei kleinen Kriställchen durch eine gleichzeitige Zunahme von σ verursacht wird¹⁾.

»Nach der Gibbs-Ostwald-Freundlichschen Gleichung muß die Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Stoffes von der Korngröße bei Zunahme der letzteren auch zu Null konvergieren, und zwar liegt — bei gegebener Temperatur — der Endpunkt dort, wo der feste Stoff die geringste Oberflächenspannung besitzt . . . In einigen meiner Beiträge habe ich gezeigt, daß durch die Versuche von Hulett die größere Löslichkeit der kleineren Teilchen bzw. Kristalle experimentell nicht mit Sicherheit bewiesen wird und daß in Wirklichkeit die geringste bzw. „normale“ Oberflächenspannung der Teilchen von $BaSO_4$ und der Gipskristalle vielmal kleiner sein muß als die, die sich aus den Resultaten von Hulett ergibt. Von welcher Kantenlänge an die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von r in diesen Fällen sich nicht mehr bemerkbar macht, kann man aus meinen Resultaten und denen von Hulett nicht genau berechnen . . .«

In der Zusammenfassung derselben Veröffentlichung heißt es nochmals:

»Ausgehend von der Gibbs-Ostwald-Freundlichschen Gleichung über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von dem Radius der Teilchen . . .«

Die völlige Verkennung des Sinnes der Thomson-Gibbschen Gleichung liegt damit klar zutage.

Auf seinen Irrtum aufmerksam gemacht, hat später Balarew überall das Wort Oberflächenspannung durch das Wort Löslichkeit ersetzt. Dies hebt die Unrichtigkeit seiner Betrachtungen nicht auf, da er den weiteren Fehler begeht, r bei Anwendung der Thomson-Gibbschen Gleichung auf Kristalle als Krümmung zu betrachten²⁾:

ist das die Arbeit, die man bei der isotherm-reversiblen Trennung zweier Kristallhälften voneinander pro cm^2 der neuentstandenen Oberfläche leisten muß (M. Born und O. Stern, a. a. O.). Nur bei den Flüssigkeiten fällt diese Größe mit der Oberflächenspannung zusammen. Soviel man bei Kristallen von einer Oberflächenspannung sprechen kann, hat diese Größe dann einen ganz andern Charakter (sie kann, wie es für nichtpolare Kristalle angenommen wird, negativ sein) und ist mit der Thomson-Gibbschen Gleichung überhaupt nicht in Zusammenhang zu bringen. Vgl. hierüber E. Orowan, Z. Physik 79 (1932) 679; M. Volmer, »Die Physik« 1 (1933) 3.

1) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. 80 (1930) 258.

2) D. Balarew, a. a. O., S. 259.

»Ein Kristall besitzt Flächen, Kanten und Ecken, die vom Gesichtspunkte der Gibbs-Ostwald-Freundlich'schen Theorie aus als Teile mit ganz verschiedenem r , d. h. mit ganz verschiedener Krümmung erscheinen. Eine Fläche kann man als Oberfläche einer Kugel mit unendlich großem r , d. h. mit der Krümmung Null, dagegen eine Ecke als Oberfläche einer Kugel mit einem r von Atomdimensionen, d. h. mit größter Krümmung betrachten ...«

In einer späteren Arbeit¹⁾ überlegt er weiter, daß Ecken und Kanten eines Kristalls eine sehr große Krümmung haben, »von Atomdimensionen«, und deshalb eine sehr große Löslichkeit zeigen müßten, falls sie dieselbe »Oberflächenspannung« wie die Flächen besäßen. Er glaubt aber noch schließen zu können, daß die Kanten und Ecken eigentlich eine entsprechend größere Oberflächenspannung besitzen müßten, wodurch dann ihre Löslichkeit den von ihm als richtig empfundenen Wert zurückerlangen und sich dadurch am Gleichgewicht des Kristalls beteiligen könnten. In Fig. 9 ist die Balarewsche Darstellung wiedergegeben, die die Verhältnisse an den Kanten verdeutlichen soll. Auf die Fehlerhaftigkeit dieser Darstellungsweise soll weiter unten noch zurückgekommen werden.

Balarew macht eben den doppelten Fehler, indem er 1. das kleine r einer Gleichgewichtsformfläche als unendlich groß und 2. das verhältnismäßig oder gar außerordentlich große r einer nicht zur Gleichgewichtsform gehörenden Fläche, an deren Stelle die Kante oder Ecke erschienen ist, als von Atomdimensionen annimmt. Wiederum verwechselt er beidemale die Zentraldistanzen mit der Krümmung. Damit ist aber die Sinnlosigkeit des Balarewschen Vorgehens auch in diesem Punkte noch nicht erschöpft. Man muß bedenken, daß Balarew das seiner Meinung nach sehr kleine r für die Ecken und Kanten, das in Gleichung (1) im Nenner des Exponenten steht, dadurch kompensieren will, daß er σ für dieselben Stellen sehr groß annimmt. Wenn nun die Löslichkeit von Ecken und Kanten dadurch größer erscheinen sollte, weil das ihnen zukommende r zu klein ist, so wird

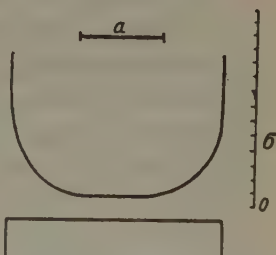


Fig. 9. Darstellung der Änderung von σ in der Nähe der Kristallkanten nach D. Balarew. In der Nähe der Kanten soll danach σ stark ansteigen. Bei kleinen Kriställchen ($a = 0$) soll auch die »summarische Oberflächenspannung« meßbar zunehmen.

1) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. 32 (1931) 203; Z. Kristallogr. 89 (1934) 277.

dann aber die Löslichkeit durch eine Vergrößerung von σ noch weiter gesteigert und nicht rückverkleinert, wie es Balarew haben möchte, denn σ steht ja im Zähler des Exponenten!

Außer der Stabilisierung der Ecken und Kanten führt Balarew noch eine »Korrektion« an der Thomson-Gibbsschen Gleichung durch, und zwar folgendermaßen. Wir wollen dabei Balarew selbst sprechen lassen¹⁾:

»In einer Arbeit über die Oberflächenspannung der Kristalle ist von mir gezeigt worden, daß die Oberflächenspannung eines einzelnen Kristalls in keinem Falle auf seiner ganzen Fläche konstant sein kann. Damit ein Gleichgewicht zwischen diesem Kristall und seiner Umgebung möglich wird, muß die Oberflächenspannung in der Nähe der Kanten und Ecken größer sein. Die Möglichkeit dieser Vergrößerung konnte experimentell bestätigt werden. Falls wirklich die Oberflächenspannung an den Ecken und Kanten größer ist, so müßte bei der Verkleinerung der Dimensionen eines einzelnen Kriställchens von bestimmten Dimensionen an die summarische Oberflächenspannung immer schneller steigen. Bei Beginn der meßbaren Steigerung der summarischen Oberflächenspannung des genügend kleinen Kriställchens, die in dem Gebiete der typisch kolloiden Dimensionen vor sich geht, muß sich die Löslichkeit des Kriställchens wegen dieser Steigerung entsprechend vermindern. Graphisch wird diese Verminderung, wie z. B. in Fig. 2b, (hier ist sie als Fig. 10 wiedergegeben) dargestellt ist, verlaufen. Der Gang der Kurve *a* wird nach

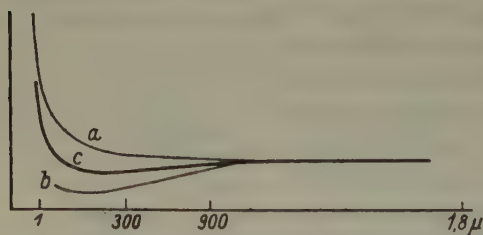


Fig. 10. Korrektur der Thomson-Gibbsschen Beziehung nach D. Balarew. Kurve *a* soll der unkorrigierten Gleichung entsprechen. Bei der Zeichnung der Kurven *b* und *c* ist von Balarew in Betracht gezogen worden, daß die kleinen Kriställchen eine größere »summarische Oberflächenspannung« und daher auch eine kleinere Löslichkeit haben sollen.

der Ostwald-Freundlich'schen Gleichung für ein und denselben Stoff und für ein und dieselbe Temperatur vom Werte der normalen Oberflächenspannung des Kriställchens, der Gang der Kurve *b* in seinem größeren Teile von der Vergrößerung der Oberflächenspannung bei der Verkleinerung der Dimensionen des Kriställchens abhängen. Die wirk-

1) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. 87 (1933) 184; Z. Kristallogr. 89 (1934) 278.

liche Abhängigkeit der Löslichkeit eines Kriställchens von seinen Dimensionen wird nach der Kurve Fig. 2c verlaufen . . .«

Wie man ersieht, verbleibt Balarew beim obigen Irrtum, eine Zunahme der Löslichkeit eines Kriställchens als Folge einer Vergrößerung von σ anzunehmen. Tatsächlich müßte aber bei einer derartig durchgeführten Korrektur genau das Gegenteil von dem, was Balarew erstrebt, folgen. Sollte nämlich die »summarische Oberflächenspannung« mit abnehmender Kriställchengröße tatsächlich zunehmen, so müßte der Kurvenanstieg noch steiler ausfallen, und es kann überhaupt kein Minimum im Kurvenverlauf zustande kommen. Hat hingegen p_r unterhalb eines bestimmten r , das mit r_k bezeichnet sei, kleinere Werte als p_∞ , so muß zwangsläufig die »summarische Oberflächenspannung« dabei negativ sein, und p_r zwischen r_k und $r = \infty$ ein Maximum durchlaufen. Der Kurvenverlauf würde dann ähnlich dem von J. J. Thomson für elektrisch geladene Tropfen entworfenen erfolgen¹⁾.

Wollte man den psychologischen Gründen dieses Irrtums bei Balarew nachgehen, so erscheint mir folgende Erklärung dafür als wahrscheinlich: Vergleicht man die molekulare Verdampfungswärme und die molekulare Oberflächenenergie verschiedener Stoffe (bei reduzierten Zuständen) miteinander, so ergibt sich eine gewisse Parallelität, insofern der Stoff mit der größeren Verdampfungswärme meistens auch die größere spezifische Oberflächenenergie haben wird. Anders ist es jedoch bei kleinen Kriställchen desselben Stoffes. Die Verdampfungswärme bei einem kleinen Kriställchen festgesetzter Größe wird um so mehr von dem Wert beim unendlich großen Kristall abweichen, je mehr die Oberflächenenergie und damit auch die spezifische Oberflächenenergie ausmacht.

Es sei noch folgende Bemerkung hinzugefügt: Es ist schon aus Dimensionsgründen sinnlos, von Oberflächenspannung oder spez. Oberflächenenergie an Kristallkanten und -ecken zu sprechen. Es ist auch sinnlos, von Abweichungen der spez. Oberflächenenergie in der Nähe der Kanten und Ecken zu sprechen, denn es widerspricht der Definition dieser Größen. Alle Abweichungen infolge des Vorhandenseins von Kanten und Ecken können nur durch eine Einführung von Kanten- und Eckenenergien erfaßt werden. Daraus ergibt sich auch, wie widerspruchsvoll die Darstellung von Balarew ist, die in Fig. 9 wiedergegeben wurde.

Das vergebliche Ringen mit der Thomson-Gibbsschen Gleichung geht bei Balarew aber noch immer weiter. Hier seien noch zwei Auszüge

1) Vgl. z. B. M. Volmer, a. a. O., S. 145.

neueren und neuesten Datums gegeben, die ein beredtes Zeugnis dafür abgeben. So schreibt er im Jahre 1939¹⁾:

»Ein Kristall mit vollkommen ideal gebauten Oberflächen kann mit seiner Umgebung in keinem thermodynamischen Gleichgewicht stehen, analog einer Flüssigkeit mit z. B. kubischer Form, da die Kanten, besonders die Ecken eines solchen Kristalls bzw. dieser Flüssigkeit, als Teile mit größerer Krümmung nach der Gibbs-Thomson'schen Gleichung eine größere Dampfspannung besitzen müssen.«

Hierbei zitiert er seine oben angeführte Arbeit²⁾ vom Jahre 1931, worin er zum Schluß kam, daß die Kristallecken und -kanten eine größere Oberflächenspannung haben müssen, was er auch experimentell bestätigt haben will, so daß sie am Gleichgewicht noch teilnehmen können! Und wiederum in diesem Jahre³⁾:

»Meine Behauptung, daß der disperse Bau der festen Systeme thermodynamische Grundlagen hat und daß das Gleichgewicht bei freien Kriställchen von BaSO_4 in einer wässrigen Suspension bei ca. $0,1 \mu$ Kantenlänge liegt, steht im Widerspruch mit der Gibbs-Thomson'schen Gleichung, so wie diese Gleichung bis jetzt auf Kristalle angewendet wurde... Es ist tatsächlich so, daß die Gibbs-Thomson'sche Gleichung für ganze Kristalle, bzw. ganze Kristalloberflächen abgeleitet ist, und für solche Kristalle bzw. Kristalloberflächen muß sich dieselbe direkt anwenden lassen. Dieselbe Gleichung kann man aber auch für entsprechende Teile zweier Kriställchen, z. B. a und a_1 Fig. 1, (hier als Fig. 11a wiedergegeben)' ableiten, und für diese zwei Teile wird die Gleichung ebenso unbedingt gültig sein wie für zwei ganze, verschieden große Kristalle. Nach demselben Ansatz muß der Teil b des größeren Kristalls B (Fig. 2) (hier in Fig. 11b wiedergegeben)' dieselbe Löslichkeit besitzen wie die Teile b_1 des kleineren Kristalls B_1 bzw. des ganzen Kristalls B_1 . Die verschiedenen Teile des Kristalls, welche in sich eine Ecke und Teile von Kanten einschließen, müssen verschiedene Löslichkeiten besitzen. Dadurch ist die Möglichkeit eines Gleichgewichts im System vollkommener Kristall-Umgebung überhaupt ausgeschlossen, da ein Gleichgewicht in einem heterogenen System bekanntlich und logisch nur dann möglich ist, wenn die willkürlich

1) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. 50 (1939) 178.

2) Siehe Anmerkung 1 S. 107.

3) D. Balarew, Kolloid-Z. 98 (1942) 43.

ausgewählten Makro- und Mikroteile der Grenzflächen gleichgültig für das Gleichgewicht sind.«

Balarew behauptet somit, daß man die Thomson-Gibbssche Gleichung auch mit Hilfe von Kristallteilen ableiten kann, wie er sie in Fig. 11 angedeutet hat. Diese Argumentation kam bei ihm schon früher

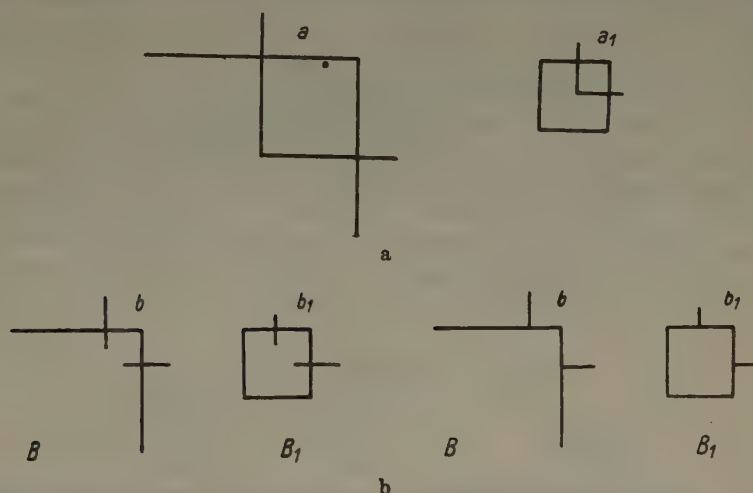


Fig. 11. a) Nach D. Balarew sollen die Teile a und a_1 zweier Kristalle die Thomson-Gibbssche Gleichung liefern. b) Nach ihm sollen andererseits die Teile b und b_1 der Kristalle B und B_1 den gleichen Dampfdruck haben.

vor¹⁾. Das Neue ist jetzt, daß er wenigstens einsieht, daß die Löslichkeiten der Kristallteile, »welche in sich eine Ecke und Teile von Kanten einschließen«, ganz willkürlich herauskommen, da man die Größe der Kristallteile selbst noch beliebig variieren kann. Um die ganze Irrtümlichkeit auch dieser erneuerten Betrachtungsweise klarer zum Ausdruck zu bringen, wollen wir die Willkürlichkeit der Wahl der Kristallteile noch weiter steigern. Wir könnten nämlich mit gleichem Recht solche Teile auch an den Kristallkanten (wie es Fig. 12a zeigt) oder aus einer Flächenmitte heraus (wie es Fig. 12b zeigt) wählen. In Analogie zu Balarew sollte man in allen Fällen die Thomson-Gibbssche Gleichung herleiten können! Dazu sei nun folgendes gesagt: Wenn man die Gleichgewichtskonzentration oder den Gleichgewichtsdruck eines Körpers noch als Funktion seiner Größe mit Hilfe eines Kreisprozesses bestimmen will, so muß man nur sehr kleine Teile vom selben verdampfen (ablösen), denn nur so könnte man seine Größe als

1) Siehe Anmerkung 1 S. 107.

annähernd konstant hinstellen, und den erhaltenen Dampfdruck denselben zuordnen, wie es auch oben bei der Besprechung der Thomson-Gibbs'schen Gleichung gemacht wurde. Es wäre somit vollkommen widersinnig, den ganzen Körper (bei Balarew den ganzen Körperteil) dazu zu verdampfen! Wenn andererseits bei kleinen Kriställchen (wie auch Tröpfchen) der Dampfdruck sich größer als p_{∞} herausstellte, so war es allein eine Folge davon, daß mit dem Verdampfen dieser Gebilde eine Oberflächenabnahme verbunden war. Nun wollen wir sehen, ob sich mit Hilfe aller dieser Körperteile die Gleichung (1) ergibt, wie es Balarew behauptet. Zu diesem Zweck sollten wir überall nur verhältnismäßig kleine Mengen von diesen absublimieren. Da es aber hier nicht auf das quantitative Resultat ankommt, sondern nur auf eine Prüfung des Balarewschen

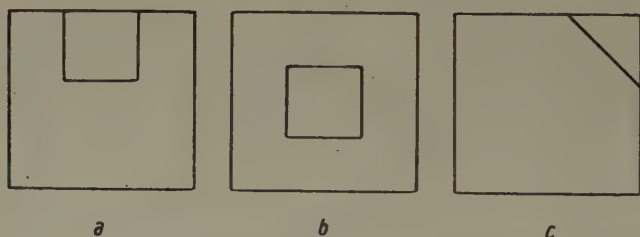


Fig. 12. Der zu verdampfende Kristallteil liegt a) an einer Kante, b) in der Flächenmitte, c) führt zur Bildung einer neuen Fläche.

Verfahrens, wollen wir mit ihm hier überall die ganzen Kristallteile verdampfen. Im Balarewschen Beispiel selbst würde nun überhaupt keine Oberflächenabnahme stattfinden (wir wollen hier von der Bildung einer konkaven und zweier konvexen Ecken und dreier konkaven und dreier konvexen Würfelkanten absehen), und daher würde sich für den Dampfdruck auf Grund der verdampften Kristallmasse ein Wert ergeben, der genau gleich p_{∞} sein müßte! Bei den zusätzlich angeführten Abbauvorgängen von der Kante und der Flächenmitte aus werden, wie aus den Figuren ersichtlich, sogar neue Flächeneinheiten geschaffen. Beim Verdampfen muß somit noch die entsprechende Oberflächenenergie aufgebracht werden, und daher wird sich der Dampfdruck sogar kleiner als p_{∞} ergeben!

Steht der Kristall im Gleichgewicht mit seinem Dampf (dessen Druck $p_r > p_{\infty}$ ist), so könnten somit derartige Ablösungsformen spontan überhaupt nicht entstehen; sollte uns glücken, sie auf irgendeine Weise herzustellen, so würden sie umgekehrt in einem spontan verlaufenden Kondensationsvorgang auf Kosten des Dampfes ausheilen. Von einer Herleitung der Beziehung (1) auf diese Weise kann also überhaupt nicht die Rede sein!

Sinnvoller wäre schon, würde man an dem Kristallwürfel andere Schnittoperationen ausführen, wie etwa die mit dem Rhombendodekaederschnitt in Fig. 12c dargestellte. Bis auf Größen höherer Ordnung würde dann bei einer derartigen Ablösung die Oberflächenenergie um den Betrag $2l \cdot dl \cdot \sigma_{001} - \sqrt{2}l \cdot dl \cdot \sigma_{011}$ abnehmen (l = Würfelkantenlänge). Eine derartige Formänderung (Auftreten der Fläche 011) würde also spontan nur dann eintreten können, wenn $\sigma_{011} < \sigma_{001} \sqrt{2}$ ist. Vergleicht man diese Aussage mit dem oben über die Herleitung der Gleichgewichtsform ausgeführten, so ergibt sich die hier ausgeführte Operation einfach als eine gröbere Anwendung der Gleichgewichtsformbedingung.

Bei derartigen Betrachtungen erweist sich aber gerade die Anwendung der Abtrennungsarbeiten einzelner Bausteine als besonders instruktiv. Dies soll deshalb hier noch ausgeführt werden, und zwar an Hand des oben verwendeten zweidimensionalen Kristallmodells. In Fig. 13 ist ein solcher

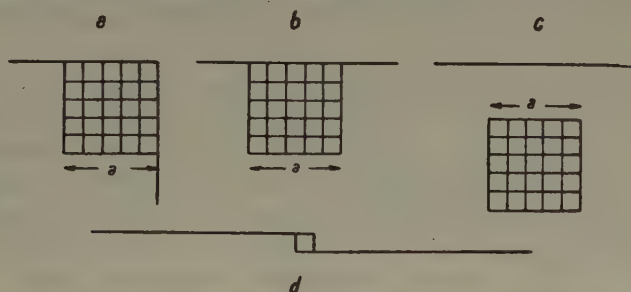


Fig. 13. Der zu verdampfende Teil des zweidimensionalen Kristalls mit einfachem quadratischem Netz grenzt a) an eine Ecke, b) an einen Rand, c) ist im Kristallinnern. d) stellt die Halbkristallage dar.

Kristall dargestellt, und von ihm sollen nach Balarews Vorgehen die in der Fig. 13a eingezeichneten Bausteine entfernt werden, die das eine Quadratviertel ausfüllen um sie dann an den unendlich großen Kristall, genauer an die Halbkristallage (Fig. 13d) anzubauen. Wirken nun nur erstnächste Nachbarn (denn nur in diesem Fall würde die Gleichgewichtsform unseres zweidimensionalen nichtpolaren Kristalls ein Quadrat sein), so ergeben alle Bausteine bei ihrer nacheinander erfolgenden Entfernung eine Abtrennungsarbeit gleich $\varphi_{1/4} = 2\varphi_1$. Somit würde die dabei resultierende mittlere Abtrennungsarbeit einfach gleich $\varphi_{1/4}$ sein, und aus Gleichung (6) folgen:

$$\ln \frac{p_a}{p_\infty} = 0; \quad p_a = p_\infty,$$

also durchaus nicht die Thomson-Gibbssche Gleichung:

Für die in Fig. 13b und c dargestellten Fälle würde sich sogar ergeben ($a/r_1 = n$):

$$\bar{\varphi}_a = \frac{n \cdot 3 \varphi_1 + n(n-1) \cdot 2 \varphi_1}{n^2} = 2 \varphi_1 + \varphi_1/n = \varphi_{1/2} + \varphi_1 r_1/a$$

bzw.

$$\bar{\varphi}_a = \frac{4 \varphi_1 + 2(n-1) \cdot 3 \varphi_1 + (n-1)^2 \cdot 2 \varphi_1}{n^2} = 2 \varphi_1 + 2 \varphi_1/n = \varphi_{1/2} + 2 \varphi_1 r_1/a$$

und dementsprechend:

$$\ln \frac{p_a}{p_\infty} = -\varphi_1 r_1/a; \quad p_a < p_\infty$$

bzw.

$$\ln \frac{p_a}{p_\infty} = -2 \varphi_1 r_1/a; \quad p_a < p_\infty.$$

Der Mangel an Klarheit kommt übrigens auch aus einer einfachen Gegenüberstellung der ersten Hälfte des zuletzt angeführten Abschnitts von Balarew und der zweiten Hälfte desselben deutlich zum Ausdruck. So hieß es in der ersten Hälfte, »daß die Gibbs-Thomsonsche Gleichung für ganze Kristalle bzw. ganze Kristalloberflächen abgeleitet ist, und für solche Kristalle bzw. Kristalloberflächen muß sich dieselbe direkt anwenden lassen«. In der zweiten Hälfte hieß es hingegen: »Die verschiedenen Teile des Kristalls, welche in sich eine Ecke und Teile von Kanten einschließen, müssen verschiedene Löslichkeiten besitzen. Dadurch ist die Möglichkeit eines Gleichgewichts im System vollkommener Kristall-Umgebung überhaupt ausgeschlossen . . .«

Mit den hier geschilderten Versuchen von Balarew, aus der Thomson-Gibbsschen Gleichung die Mosaikstruktur als den stabilen Zustand aller Kristalle zu folgern, erschöpft sich im großen und ganzen die »thermodynamische Begründung« seiner Behauptung. Wie gezeigt, beruhen alle seine Schlußfolgerungen auf einer grundsätzlichen Verkennung des Sinnes der Thomson-Gibbsschen Gleichung und des Sinnes elementarster Begriffe.

Übrigens ist auch seine Behauptung, daß der Kristall »Blöckchen um Blöckchen« wachsen oder sich auflösen muß, ganz abgesehen von der Fehlerhaftigkeit der von ihm gegebenen Begründung der thermodynamischen Stabilität der Mosaikstruktur, auf Grund elementarer Erwägungen zumindest höchst unwahrscheinlich. Die Blöckchen sollen eine Größe von etwa 10^{-4} cm Kantenlänge haben oder aus etwa 10^9 — 10^{10} Atomen bestehen. In der Gasphase würden solche überschwere Molekeln einfach glatt sedimentiert sein. Aber auch die Kräfte zwischen solchen Riesemolekeln würden ganz anders ausfallen müssen, als die Kräfte zwischen den Bausteinen im Kristallgitter selbst. Jedenfalls können diese Kräfte

überhaupt nicht zu irgendeiner Orientierung der Blöckchen ausreichen, geschweige denn aus diesen einen Einkristall, wenn auch mit Mosaikstruktur, herstellen. So würde das augenscheinlichste Merkmal der Kristalle, ihre äußere Gestalt, als höchst seltsames und unlösbares Rätsel erscheinen. Außerdem bleibt uns Balarew die Erklärung der Blöckchenbildung ganz schuldig.

IV. Über den Wert der Versuche von Balarew und der von ihm geübten Kritik.

Balarew selbst gibt vor kurzem die Anzahl der experimentellen Bestätigungen seiner Theorie zu »rund 60 (sechzig)« oder »mehr als 60 (sechzig)« an¹⁾, wobei ein großer Teil derselben von ihm selbst herrühren soll. Zu diesen experimentellen Bestätigungen sei folgendes gesagt: Meistens findet man den Zusammenhang zwischen Theorie und Experiment überhaupt nicht heraus; für den Leser bleibt es rätselhaft, wieso eigentlich seine Theorie durch das angeführte Ergebnis gestützt werden soll, es sei denn man nimmt das Gesagte als Postulat hin. In den oben angeführten Auszügen trafen wir übrigens ebenfalls auch bei offenbar unrichtigen Schlußfolgerungen auf die Behauptung, sie wären von ihm experimentell bestätigt worden. Verhängnisvoller ist es jedoch, daß die von ihm erhaltenen Versuchsergebnisse meistens gegen elementare Prinzipien verstoßen. Als Beleg dafür sei folgender Auszug aus der Arbeit »Über das Kristallwachstum. II« von D. Balarew und N. Kolarow²⁾ angeführt. Auf Seite 157 derselben heißt es:

»Bei allen unseren bisherigen Versuchen wurden die Lösungen immer in ein und derselben Richtung umgerührt, nämlich gegen die Richtung des Uhrzeigers. Ausgehend von der Theorie des Aufbaus der Verwachsungskonglomerate bei Realkristallsystemen, war aber zu erwarten, daß unter diesen Umständen die neuen Elementarkriställchen auf der Oberfläche des natürlichen Gipskristalls in einer bestimmten Richtung und unter bestimmtem Winkel verwachsen und bis zu bestimmten Dimensionen aufgewachsen werden,

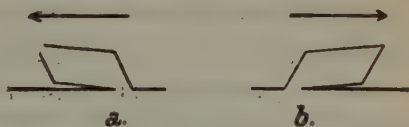


Fig. 14. Nach D. Balarew wachsen beim Rühren der Lösung Gips-Elementarkriställchen auf der Oberfläche eines natürlichen Gipskristalls nur in einer bestimmten Richtung, unter bestimmtem Winkel und bis zu bestimmten Dimensionen auf (a.). Ändert man den Richtungssinn des Rührens, so lösen sich die Kriställchen auf und scheiden sich von neuem, aber entgegengesetzt gerichtet aus (b.).

1) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. 52 (1939) 45.

2) D. Balarew und N. Kolarow, Z. Kristallogr. 101 (1939) 156.

wie z. B. auf Fig. 1a, (hier als Fig. 14 wiedergegeben) dargestellt ist. Bei dieser Art des Verwachsens bzw. bei diesen Dimensionen des Aufwachsens kann nämlich das System unter den vorliegenden Bedingungen mit seiner Umgebung im Gleichgewicht stehen. Falls man die Richtung des Umrührens wechselt, muß das so entstehende System als metastabil erscheinen, da bei der neuen Richtung des Umrührens die neuen Elementarkriställchen in umgekehrter Richtung mit dem Gipskristall verwachsen müssen, wie z. B. auf Fig. 1b dargestellt ist« (hier als Fig. 14 wiedergegeben). »Es muß also bei der Veränderung der Richtung des Umrührens sich auch die Löslichkeit des Gipses verändern. Dabei muß bei der Veränderung der Richtung des Umrührens eines sich auflösenden Systemes die Löslichkeit steigen, da die sich auflösenden Kristalle, die die kritischen minimalen Dimensionen bereits erreicht, aber sich noch nicht aufgelöst haben, gegenüber der Mutterlauge metastabil erscheinen, während bei der Veränderung der Richtung des Umrührens eines aufgewachsenen Systemes die Konzentration der Mutterlauge sich vermindern muß, da gegenüber den nahezu maximalen Dimensionen der aufwachsenden Elementarkriställchen die Mutterlauge als metastabil erscheint. Diese Folgerungen aus der Theorie des Verwachsungskonglomeratbaues der Realkristallsysteme wurde experimentell bestätigt, wie dies aus den in Tabelle I angegebenen Ergebnissen zu ersehen ist.«

Nach ihm soll also ein und dieselbe Lösung gegenüber demselben Kristall einmal als untersättigt und das andere Mal als übersättigt erscheinen, wenn nur der Richtungssinn (und Größe?) der Rührgeschwindigkeit geändert wird!

Diese Probe dürfte genügen, um auch dem Fernerstehenden die Art der experimentellen Beweise Balarews vor Augen zu führen.

Und nun zum Beispiel, das die Art seiner Kritikübung vor Augen führen soll. Als solche wähle ich die Kritik, die Balarew kürzlich an der »neuesten Theorie des Kristallwachstums« geübt hat und die er folgendermaßen einleitet¹⁾:

1) D. Balarew, Zbl. Mineral. 1941, 228.

»Nachdem ich ganz sicher bewiesen habe, daß der disperse Bau der Realkristallsysteme thermodynamische Grundlagen hat und also der Kristall unbedingt Blöckchen nach Blöckchen wächst, möchte ich kurz die Widersprüche aufzeigen, zu welchen die neueste Theorie des Kristallwachstums von I. N. Stranski und R. Kaischew führt.«

Balarew wiederholt dann die Bedingung der Kristallgleichgewichtsform auf Grund der Mittelwerte der Abtrennungsarbeiten sowie die Tatsache, daß die Bausteine in den verschiedenen Kristallflächen, in den Kanten und Ecken verschiedene Abtrennungsarbeiten haben, wobei er in mißverständlicher Weise die Begriffe Dampfdruck und Verdampfungswahrscheinlichkeit verwechselt, was weiter unten noch klarer zum Ausdruck kommt. Da er sich mit der Tatsache, daß die Oberflächenbausteine ganz verschiedene Abtrennungsarbeiten haben können, nicht abfinden kann, soll nach ihm das Problem darin bestehen: »wie kann man diese Verschiedenheiten in einer z. B. Kombinationsform mit verschiedenen Flächen ausgleichen und in dem System Kristall—Umgebung die Gleichgewichtsbedingung erreichen«, und wir hätten es folgendermaßen zu lösen versucht:

»Die beiden Autoren glauben, daß bei der Veränderung der Größe der verschiedenen Flächen einer Makrokombination die Verschiedenheit in den Abtrennungsarbeiten bzw. in der Dampfspannung der verschiedenen Flächen durch die kleinere Abtrennungsarbeit bzw. höhere Dampfspannung z. B. der Atome der Kanten und der Ecken kompensiert bzw. abgeglichen werden kann. Die in Frage kommende Abgleichung ist aber nur möglich bei den Kriställchen mit den Dimensionen der Kristallkeime, sogar kleiner als die letzteren. So z. B. besitzt eine Quadratfläche mit einer Kantenlänge von 7 Atomen $5^2 = 25$ Atome der rechten Oberfläche, $5 \cdot 4 = 20$ Atome der Kanten und 4 Atome der Ecken. Analogerweise rechnet man folgendes Verhältnis der Anzahl der Atome der Oberfläche und der Kanten und Ecken zusammen aus:

bei 3 Atomen der Kanten 1 : 8

bei 7 Atomen der Kanten 25 : 24

bei 10 Atomen der Kanten 64 : 36.

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß die in Frage kommende Angleichung möglich ist — unter den übrigen Annahmen der beiden Autoren und unter der Bedingung, einen Körper mit der gewöhnlichen Form eines Kristalls zu haben —, falls die Anzahl der Atome der

Kanten einer Fläche unter, die Anzahl der Atome der Kanten anderer Flächen über 7 liegen.

Ein nur annäherndes Beispiel. Falls wir der Einfachheit halber annehmen, daß die beiden Flächen quadratisch sind, daß die mittlere Abtrennungsarbeit der Kanten und der Ecken gemeinsam genommen 20% kleiner als die Abtrennungsarbeit der Fläche mit kleinerer Abtrennungsarbeit und unabhängig von dem Winkel zwischen beiden Flächen ist, so besitzt eine Fläche mit einer Kantenlänge von 7 Atomen eine mittlere Abtrennungsarbeit von:

$$\frac{25 \cdot 1 + 24 \cdot 1 - \frac{24}{5} \cdot 1}{49} = 0,9.$$

Damit die andere Fläche der Kombinationsform, die 100% größere Abtrennungsarbeit besitzt, dieselbe mittlere Abtrennungsarbeit besitze, muß sie eine Kantenlänge von weniger als 3 Atomen haben:

$$\frac{1 \cdot 2 + 8 \cdot 1 - \frac{8}{5} \cdot 1}{9} = 0,93.$$

Das hier dargelegte Verfahren stammt jedoch von Balarew selbst her und hat mit der Theorie, die ich gemeinsam mit Kaischew entwickelt habe, nichts zu tun. Dies wird weiter unten von Balarew selbst zugegeben, indem er unsere Theorie als »noch abwegiger« bezeichnet. Somit kritisiert er die Theorie, indem er ihr ein gänzlich fremdes Verfahren unterschiebt.

Zu dem von Balarew entwickelten Verfahren selbst sei ganz kurz folgendes gesagt:

Die von ihm gestellte Forderung, daß die Kristalloberflächenbausteine verschiedener Bindung in je gleicher Anzahl vertreten sein müssen, ist gänzlich unverständlich und sinnlos. Abgesehen davon, daß er selbst nicht imstande ist, die Forderung konsequent durchzuführen (er zählt nämlich die Ecken- und Kantenbausteine zusammen, trotzdem sie verschiedener Bindung sind), würde sie zumindest bedeuten, daß den Abtrennungsarbeiten selbst keine statistische Bedeutung zukommt!

Für ihn ist aber auch die Bedeutung des Begriffes des Kristallkeims unbekannt, denn er spricht von den Dimensionen der Keime als von festgelegten Größen. Bekanntlich ist aber in der Volmerschen Theorie der Keim eine Funktion der Übersättigung: Bei großen Übersättigungen ist der Keim klein, bei kleinen Übersättigungen groß, um bei der Übersättigung null unendlich groß zu werden.

Die von ihm angeführte dimensionslose Berechnung ist höchst unglücklich angestellt. So z. B. erlaubt sie nicht einmal die Angabe der für das Gleichgewicht des unendlich großen Kristalls so wichtigen Größe $\varphi_{1/2}$.

Um das Balarewsche Verfahren einer Erörterung überhaupt zugänglich zu machen, will ich es an Hand des Beispiels von Fig. 7 darlegen.

Zu diesem Zweck ist in Fig. 15 der zweidimensionale nichtpolare Kristall, in welchem nur erst- und zweitnächste Nachbarn wirken sollen, nochmals dargestellt, indem die in Betracht kommenden Abtrennungsarbeiten in der Figur selbst mitangegeben sind.

Nach Balarew wären die mittleren Abtrennungsarbeiten für die Ränder 01 und 11 wie folgt zu setzen:

$$\bar{\varphi}_{n,01} = \frac{(n_{01} - 2) \cdot \varphi_{01} + 2\psi}{n_{01}} = \varphi_{01} - \frac{\varphi_1}{n_{01}}$$

und

$$\bar{\varphi}_{n,11} = \frac{(n_{11} - 2) \cdot \varphi_{11} + 2\psi}{n_{11}} = \varphi_{11} - \frac{\varphi_2}{n_{11}}.$$

Somit wären

$$\bar{\varphi}_{\infty,01} = 3\varphi_1 + 2\varphi_2 = \varphi_{01}$$

und

$$\bar{\varphi}_{\infty,11} = 2\varphi_1 + 3\varphi_2 = \varphi_{11}$$

untereinander verschieden und beide auch von $\varphi_{1/2} = 2\varphi_1 + 2\varphi_2$ verschieden, da sie einfach die Abtrennungsarbeiten eines Bausteins aus dem jeweils vollbesetzten Rande bedeuten!

Entweder ist also die Größe $\varphi_{1/2} = \bar{\varphi}_{\infty}$ überhaupt nicht für das Gleichgewicht des unendlich großen Kristalls bestimmend, was paradox wäre, oder aber sie ist es. Im letzten Fall würden vom Balarewschen Standpunkt dann weder 01, noch 11 als Umrandung der Gleichgewichtsform in Betracht kommen können, sondern irgendwelche höherindizierte Ränder mit besonders großen spezifischen Randenergien, denn nur für solche Ränder würde sein $\bar{\varphi}_{\infty}$ -Wert gleich $\varphi_{1/2}$ werden. Dies würde aber nicht minder paradox sein, denn es würde bedeuten, daß in der Gibbsschen Bedingung (2) das Minimum durch ein Maximum zu ersetzen wäre¹⁾!...

1) In einer kürzlich erschienenen Abhandlung von Balarew (Jahrb. Univ. Sofia, phys.-math. Fak. 38, 2 (1941/42) 197) findet man tatsächlich auch diese paradoxe

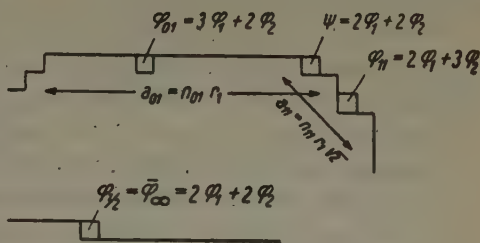


Fig. 15. Abtrennungsarbeiten einzelner Bausteine am zweidimensionalen Kristall mit einfachem quadratischem Netz.

Zur weiteren Charakterisierung der Gedankengänge von Balarew dürften noch folgende Auszüge aus derselben Veröffentlichung¹⁾ sehr aufschlußreich sein:

»Bei der Berechnung auf Grund der neuesten Theorie des Kristallwachstums, um den Gleichgewichtszustand des Kristalls als Ganzes festzustellen, muß z. B. bei dem Modell eines einfachen Würfelgitters die Dampfspannung der Kanten sich in zwei, die Dampfspannung der Ecken in drei teilen, da z. B. bei der Realisierung des Gleichgewichts jedes Atom der Kanten des Kristalls an der ‚Bildung‘ der mittleren Abtrennungsarbeit zweier Flächen teilnimmt. Bei manchen Kristallformen muß die Dampfspannung mancher Ecken durch 4 dividiert werden. Bei diesem Dividieren wird sich die Abtrennungsarbeit der Ecken und Kanten bis zu der Abtrennungsarbeit der Flächen genügend nähern und dadurch wird die in Frage kommende Angleichung bei noch kleineren mittleren Dimensionen der Kristallform stattfinden.«

»In Zusammenhang mit der Frage der neuesten Theorie des Kristallwachstums möchte ich eine allgemeine Bemerkung über die Methodik der Arbeiten überhaupt mit ideal gebauten Kristallen machen. Bei dem Modell eines homöopolaren Gitters, z. B. eines einfachen kubischen, müßten die Bausteine der Ecken und Kanten — nach der Idealisierung z. B. der Autoren der neuesten Theorie — eine höhere Dampfspannung besitzen, da diese Bausteine mit weniger Bindungen gehalten sind als die der Flächen. Es werden also die Gebiete der Gasphase um die Ecken und Kanten herum in der Tat im Prozeß des Abdampfens und Kondensierens immer und im allgemeinen eine größere Konzentration — eine höhere Dampfspannung besitzen, als die Gebiete, die nach der Mitte der Fläche liegen. In dem heterogenen Gleichgewichtssystem: Kristall — Dampf bei einer dynamischen Realisierung des Gleichgewichts wird übrigens die Gasphase nie ihr Gleichgewicht erreichen — die molekulare Homogenität, was im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz steht. Vielleicht fühlte noch Gibbs diese thermodynamische Unmöglichkeit und nimmt an, daß die Ecken und Kanten der Kristalle abgerundet sein müssen. Die neueren Forscher des

Behauptung: Aus thermodynamischen Gründen soll die Gleichgewichtsform danach von Flächen mit maximaler spezifischer Oberflächenenergie begrenzt sein!

1) Siehe Anmerkung S. 116.

Problems des Kristallwachsens, um ihre Berechnungen möglich zu machen, arbeiten trotz des in Frage kommenden Widerspruchs mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik mit vollkommen idealisierten Kristallen.«

»Der Gleichgewichtszustand zwischen dem Kristall und seinen Dämpfen über dem absoluten Nullpunkt wird sich dynamisch herstellen. Es ist also möglich, daß in einem Moment die Abtrennung eines Bausteines von der Mitte der Fläche leichter stattfindet als die Abtrennung eines Bausteines z. B. von einer Ecke. Statistisch genommen aber müssen — nach den Voraussetzungen der beiden Autoren — die Bausteine der Kanten und noch mehr diese der Ecken schwächer gebunden werden als die Bausteine der Flächen. Ein Makrokristall stellt übrigens ein System dar, dessen Mikroteile nicht gleichgültig für das Gleichgewicht sind. Auf ein solches System kann bekanntlich und logisch die Statistik von Stranski und Kaischew nicht angewendet werden. Und tatsächlich, wie kann man von einer mittleren Abtrennungsarbeit einer Fläche mit der Kantenlänge z. B. von 1 cm sprechen, während die Atome der Kanten durch ca. 20 000 000 Atome der Flächen abgetrennt sind?«

Balarew schreibt somit allen Atomen der Kristalloberfläche ihren Abtrennungsarbeiten entsprechende Dampfdrucke zu (gelegentlich empfiehlt er noch ihre Dividierung durch 2,3 oder 4!) und ist auch der Meinung, daß diese Dampfdrucke automatisch entstehen und nebeneinander bestehen müßten (indem die Dampfmolekeln etwa schwarmartig die betreffenden Oberflächenstellen umgeben), falls die Bausteine der Kristalloberfläche verschiedene Abtrennungsarbeiten hätten! Dies wird von ihm als ein Widerspruch zum 2. Hauptsatz (und zur »molekularen Homogenität«) empfunden, wodurch er auch hier zur thermodynamischen Unmöglichkeit idealisierter Kristallmodelle kommt!

Die völlige Verkennung des Sinnes der Dampfspannung und anderer elementarer Begriffe ist bei Balarew zu offenbar, um darauf besonders einzugehen. Hingegen dürfte eine nochmalige Erläuterung des Sachverhaltes (vgl. auch die Ausführungen im vorangehenden Abschnitt) hier zum Abschluß doch noch gerechtfertigt sein. Die Abtrennungsarbeiten der verschiedenen Oberflächenbausteine sind freilich sehr verschieden, sie sind aber am Gleichgewichtskörper alle größer oder höchstens gleich der mittleren Abtrennungsarbeit, die durch den Druck in der Dampfphase festgelegt ist (beim unendlich großen Kristall ist es die Abtrennungsarbeit des Atoms in der Halbkristallage). Alle Gitterstellen der vollbesetzten Netzebenen,

Kantenreihen und Ecken werden freilich von Zeit zu Zeit ihre Atome in die Dampfphase emittieren, um dann wieder von neuem durch Atome, die aus der Dampfphase kommen, besetzt zu werden. An den Plätzen mit geringerer Abtrennungsarbeit wird im Zeitmittel dieser Vorgang des öfteren stattfinden, die Plätze des öfteren frei werden, als diese mit den größeren Abtrennungsarbeiten. In den Kanten und Ecken würden danach im Zeitmittel verhältnismäßig mehr Plätze unbesetzt sein als in den Flächenmitten. Es werden aber alle diese Plätze im Zeitmittel mehr besetzt als unbesetzt sein. Der Dampfdruck des endlichen Kristalls ist nicht durch die Abtrennungsarbeit irgendeiner dieser Gitterstellen gegeben, sondern ist gegenüber denselben als übersättigt zu betrachten. Der Dampfdruck des Kristalls ergibt sich doch aus der Bedingung, daß die Verdampfung von ganzen Netzebenen gleichwahrscheinlich mit einer Neubildung dieser Netzebenen durch Kondensation erscheinen muß, und entspricht einer mittleren Abtrennungsarbeit, die kleiner ist als die Abtrennungsarbeiten eines jeden der Oberflächenbausteine. Ermitteln wir die Anzahl der Molekeln der Dampfphase, die pro Zeit- und Flächeneinheit auf die Kristalloberfläche auftreffen, so ist diese für alle Stellen der Kristalloberfläche die gleiche, denn sie hängt bekanntlich nur vom Zustande der Dampfphase und überhaupt nicht von der Energie ab, mit der die Molekeln eventuell im Kristall eingebaut werden, wie es irrtümlich Balarew annimmt. Ermitteln wir die Anzahl der Molekeln, die pro Zeiteinheit von einer Kristalloberflächeneinheit kommend in die Dampfphase gelangen, so muß diese Anzahl — falls der Kristall im Gleichgewicht mit der Dampfphase steht — ebenfalls für alle Stellen der Kristalloberfläche die gleiche sein und auch gleich der Anzahl der auftreffenden Molekeln. Die von der Kristalloberfläche in die Dampfphase gelangenden Molekeln bestehen aber aus reflektierten und emittierten Molekeln. Da die Summe beider Anteile konstant ist, ergibt sich somit auch rein formal, daß je fester die Bausteine in der betreffenden Kristalloberflächenstelle gebunden sind, also je geringer der Anteil der emittierten, um so größer der Anteil der reflektierten Molekeln sein wird. Je geringer der Anteil der emittierten Molekeln, um so geringer ist auch tatsächlich die Anzahl der freien Plätze, die von den auftreffenden Molekeln besetzt werden können. Für die Stellen der Kristalloberfläche, an welchen die Bausteine die Abtrennungsarbeit $\bar{\varphi}_a$ besitzen, werden beim herrschenden Druck p_a beide Anteile gerade einander gleich ausfallen. Die prinzipielle Richtigkeit dieser Überlegung bleibt selbstverständlich davon unberührt, ob man den Emissions- und Anlagerungsvorgang weiter ausbaut, etwa durch Einschaltung einer Adsorptionsschicht.

Der von Balarew gefolgerte Widerspruch zum 2. Hauptsatz beruht ebenfalls auf primitivem Unverständnis. Ein perpetuum mobile 2. Art¹⁾ muß bekanntlich eine periodisch funktionierende Maschine sein, die in diesem Fall nach Balarew folgendermaßen laufen und Arbeit liefern müßte: Die Atome der Ecken oder Kanten müßten verdampfen, sich bei der Kondensation in die vollbesetzten Flächenebenen einlagern und schließlich durch das Gitter zu den Ecken und Kanten zurückdiffundieren, diese ausheilen, um den Kreisprozeß von neuem beginnen zu können! Balarew begründet seinen Trugschluß eben damit, daß die Atome in den Flächen fester gebunden sind als die Atome in den Kanten und Ecken. In den Flächen sind aber nur die normal eingebauten Atome fester gebunden. Wollten wir weitere Atome in die ausgebauten Flächen einzwängen, so würde dies keine Arbeit liefern, sondern im Gegenteil einen beträchtlichen Arbeitsaufwand bedeuten. Es bliebe somit nur übrig, die von den Ecken und Kanten hergenommenen Atome an den Flächen anzulagern. An den Flächen sind aber die Atome noch loser gebunden als selbst in den Ecken und Kanten!

Abschließend möchte ich noch folgendes hinzufügen: In den besprochenen Arbeiten von Balarew trifft man zwar auf viele Fehler, kennzeichnend erscheint mir aber vor allem bei diesem Autor, daß er fast überall den richtigen Sinn elementarer Begriffe beharrlich verkennt und sie immer wieder zu Schlußfolgerungen mißbraucht. Daß auf diese Weise auch bei noch so großer Ausdauer sich nichts Richtiges ergeben kann, beweisen seine zahlreichen Abhandlungen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Thomson-Gibbsche Gleichung abgeleitet und deren Handhabung möglichst elementar und anschaulich erläutert.

Es wurde die sogenannte Theorie der Verwachsungskonglomerate und deren Begründung besprochen und gezeigt, daß sie durchwegs auf elementaren Fehlern und Unklarheiten beruhen.

Breslau, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Universität.

Eingegangen am 22. Dezember 1942.

1) In der bulgarischen Parallelveröffentlichung dieser seiner Kritik wird von ihm behauptet (Jahrb. Univ. Sofia, phys.-math. Fak. 88, 2 (1941/42) 49), daß unsere Theorie zu einem perpetuum mobile 1. Art führt!

Der Wulffsche Satz für die Gleichgewichtsform von Kristallen.

Von M. v. Laue, Berlin-Dahlem.

§ 1.

Für die Gleichgewichtsform eines Kristalls, dessen N Flächen F_i den Lotrichtungen nach gegeben sind und pro Flächeneinheit die freien Energien σ_i besitzen, hat 1878 J. W. Gibbs¹⁾, 1885 P. Curie²⁾ den Satz abgeleitet, daß die über alle Flächen zu erstreckende Summe

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \sigma_i F_i \quad (1)$$

den kleinsten mit dem gegebenen Volumen V verträglichen Wert annimmt. Da Φ die freie Energie der ganzen Oberfläche darstellt, und die freie Energie des Volumens durch das konstant zu haltende Volumen festgelegt ist, ist dieser Satz ja hinreichend einleuchtend; übrigens gibt § 3 nochmals dessen Ableitung.

G. Wulff³⁾ hat dies 1901 geometrisch interpretiert: Hat Φ diesen Minimalwert, so gibt es im Inneren des Volumens V einen Punkt, den Wulffschen Punkt, derart, daß die Abstände h_i der Flächen F_i von ihm sich wie die Oberflächenenergien σ_i verhalten; in Formeln:

$$\frac{h_1}{\sigma_1} = \frac{h_2}{\sigma_2} = \dots = \frac{h_N}{\sigma_N} \quad (2)$$

Um die Gleichgewichtsfigur zu konstruieren, hat man also von irgendeinem Punkte aus in den vorgeschriebenen Lotrichtungen die Strecken $p \sigma_i$ zu ziehen und durch ihre Endpunkte die zu ihnen senkrechten Ebenen zu legen. Sofern die Annahme zutrifft, daß die ausgewählten Flächen und nur diese in der Gleichgewichtsfigur vorkommen, liefert die Konstruktion ein von diesen Flächen begrenztes Polyeder. Sollte es aber geschehen, entweder

1) J. W. Gibbs, Transactions of the Connecticut Academy 8 (1875—1878). Wiederabgedruckt in J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien (Leipzig 1892), Seite 66, besonders Seite 376 u. f.

2) P. Curie, Bull. Société minéralogique de France 8 (1885) 145 u. f., auch Z. Kristallogr. 12 (1887) 651 u. f.

3) G. Wulff, Z. Kristallogr. 34 (1901) 449, bes. Seite 512.

daß sich kein geschlossenes Polyeder ergibt, oder daß einige der ausgewählten Flächen ganz außerhalb des von den anderen gebildeten Polyeders liegen, so wäre die Annahme dementsprechend zu verändern. Der zweite dieser Fälle tritt besonders leicht auf, wenn ein σ_i die anderen erheblich überträgt. Zur Anpassung an das vorgeschriebene Volumen steht die bisher unbestimmte Konstante p zur Verfügung¹⁾.

Ordnen sich die Flächen F_i so zu Paaren, daß für jedes Paar die σ_i gleich, die Lotrichtungen entgegengesetzt sind, so wird der Wulffsche Punkt geometrischer Mittelpunkt des Polyeders. Sonst läßt sich keine rein geometrische, auf die Werte der σ_i keine Rücksicht nehmende Bestimmung für ihn geben. Seine Definition liegt vielmehr im Wulffschen Satze selbst; jede Gleichung $\frac{h_i}{\sigma_i} = \mu$ legt bei gegebener Form des Polyeders eine Ebene für den Wulffschen Punkt fest. Daß sich diese N Ebenen bei passender Wahl der gemeinsamen Konstanten μ in einem Punkte schneiden, ist die Besonderheit der Gleichgewichtsform.

Wir wollen hier die Beweise des Wulffschen Satzes kritisch beleuchten. Zuerst nehmen wir die rein geometrischen, von der Minimalforderung für Φ ausgehenden Beweise vor, später diejenigen, welche den Satz direkt thermodynamisch, ohne den Umweg über das Minimalprinzip, begründen.

1) Die Möglichkeit, einunddasselbe Polyeder durch geeignet veränderte Abstände h_i zu beschreiben, wenn man gleichzeitig den Ausgangspunkt für diese verschiebt, hat eine Beziehung zwischen den Differentialquotienten des Volumens V nach den h_i zur Folge. Verschieben wir nämlich den Ausgangspunkt um den Vektor $\mathfrak{X} ds$, so wächst, sofern wir unter \mathfrak{h}_i den Einheitsvektor in Richtung des inneren Lotes von F_i verstehen, h_i um $(\mathfrak{X} \mathfrak{h}_i) ds$. Da andererseits das Polyeder und sein Volumen unverändert bleiben, gilt:

$$\frac{dV}{ds} = \sum_1^N \frac{\partial V}{\partial h_i} (\mathfrak{X} \mathfrak{h}_i) = 0,$$

eine Gleichung, welche wegen der völligen Willkür bei der Wahl von \mathfrak{X}

$$\sum_1^N \frac{\partial V}{\partial h_i} \mathfrak{h}_i = 0$$

zur Folge hat. Diese Vektorgleichung enthält drei skalare Beziehungen. Die $\frac{\partial V}{\partial h_i}$ sind danach nicht unabhängige Funktionen der h_i , sondern erfüllen nur eine $(N-3)$ -dimensionale Mannigfaltigkeit. Ihre Funktionaldeterminante nach den h_i , d. h. die Determinante der $\frac{\partial^2 V}{\partial h_i \partial h_k}$, ist nicht nur selbst gleich Null, sondern dies gilt auch noch für ihre $(N-1)$ - und $(N-2)$ -reihigen Unterdeterminanten. Erst die $(N-3)$ -reihigen sind, mindestens zum Teil, von Null verschieden.

Wulff selbst stützte seinen Satz nur auf Beispiele. Sein Versuch zu einem allgemeinen Beweis schlug fehl; er setzte nämlich voraus, daß die Zusammenhänge zwischen Φ und den h_i sowie zwischen V und diesen Variablen in den Formen

$$\Phi = f \sum \sigma_i h_i^2, \quad V = \sum m_i h_i^3$$

mit konstantem f und konstanten m_i vorliegen, während doch schon das einfachste Beispiel, bei welchem 3 Paare paralleler Ebenen als Begrenzungen gegeben sind, diese Ansätze widerlegt¹⁾. Erst 1914 gab H. Liebmann²⁾ einen richtigen Beweis, der aber trotz seiner Eleganz wohl ziemlich in Vergessenheit geraten ist; in die Lehrbücher ist er wenigstens nicht eingegangen.

Den freilich nur mathematisch interessierenden Sonderfall, daß alle σ_i einander gleich sind, behandelte 1870 L. Lindelöf³⁾, 1897 H. Minkowski⁴⁾. Beide kommen zu dem mit dem Wulffschen Satze übereinstimmenden Ergebnis, daß, wenn $\sum F_i$ ein Minimum sein soll, alle Flächen F_i Tangentialebenen derselben Kugel, also alle h_i einander gleich sind. Man erkennt an diesem Sonderfall den Sinn des Wulffschen Satzes besonders deutlich. Jenes Minimum tritt ein, wenn sich dem Polyeder eine Kugel einbeschreiben läßt. Der Kugelmittelpunkt ist durch diese Aussage definiert und läßt sich im allgemeinen gar nicht anders bestimmen.

§ 2.

So elegant auch Liebmanns Beweis ist, es läßt sich eine m. E. noch einfachere, auch der Thermodynamik näher stehende Ableitung des Wulffschen Satzes geben, wenn man statt wie Liebmann die Flächen F_i die Abstände h_i als unabhängige Variable benutzt. Auch Lindelöfs Beweis für den genannten Sonderfall ist länger, der von Minkowski aber in eine Reihe anderer Sätze eingebaut und wohl nicht ohne weiteres daraus auszuschälen. Nur müssen wir von vornherein den Punkt definieren, von welchem aus wir die h_i rechnen. Wir setzen ihn als Schnitt dreier Ebenen

$$\frac{h_1}{\sigma_1} = \mu, \quad \frac{h_2}{\sigma_2} = \mu, \quad \frac{h_3}{\sigma_3} = \mu \quad (3)$$

fest, indem wir uns die Auswahl der Flächen F_1, F_2, F_3 , zu denen diese parallel sind, sowie die Bestimmung der Konstanten μ vorbehalten.

Ausgangspunkt ist die Feststellung, daß für das Volumen V als Funktion der h_i die Beziehung gilt:

$$\frac{\partial V}{\partial h_i} = F_i \quad (4a)$$

1) Siehe Anm. 2 zu Seite 128.

2) H. Liebmann, Z. Kristallogr. 53 (1914) 171.

3) L. Lindelöf, Math. Ann. 2 (1870) 150.

4) H. Minkowski, Göttinger Nachrichten 1897, Seite 198.

wir schließen auf ihr die Gleichung

$$\frac{\partial F_i}{\partial h_k} = \frac{\partial F_k}{\partial h_i}. \quad (4b)^1$$

Multiplizieren wir jedes h_i mit derselben Zahl p , so multipliziert sich das Volumen V mit p^3 , jede Fläche F_i mit p^2 . Nach dem Eulerschen Satze über homogene Funktionen gilt somit:

$$V = \frac{1}{3} \sum_1^N h_i F_i, \quad F_k = \frac{1}{2} \sum_1^N h_i \frac{\partial F_k}{\partial h_i} = \frac{1}{2} \sum_1^N h_i \frac{\partial F_i}{\partial h_k}. \quad (5)$$

Unter Einführung des Lagrangeschen Faktors λ lassen sich die Bedingungen für das Minimum von Φ bei gegebenem V , wie folgt, formulieren:

$$0 = \frac{\partial}{\partial h_k} \left(\sum_1^N \sigma_i F_i - 2 \lambda V \right) = \sum_1^N \sigma_i \frac{\partial F_i}{\partial h_k} - 2 \lambda F_k, \quad (6)$$

oder auch nach (5):

$$\sum_1^N (\sigma_i - \lambda h_i) \frac{\partial F_i}{\partial h_k} = 0. \quad (7)$$

Fast man die N Gleichungen (6) mit h_k zusammen, so ergibt sich:

$$\sum_1^N \sum_1^N \sigma_i h_k \frac{\partial F_i}{\partial h_k} = 2 \lambda \sum_1^N h_k F_k,$$

also nach (5) wenn wir unter Φ_m den Minimalwert von Φ verstehen:

$$\lambda = \frac{\Phi_m}{3V}. \quad (8)$$

Die Gleichungen (7) aber enthalten N lineare, homogene Beziehungen zwischen den N Klammergrößen $(\sigma_i - \lambda h_i)$. Allerdings ist die Deter-

1) Wie sich V bei einer Änderung von h_1 allein verändert, zeigt Figur 1. Man erkennt, daß F_1 dabei abnehmen kann, während alle Nachbarflächen von F_1

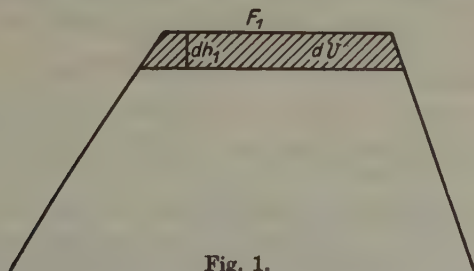


Fig. 1.

notwendig zunehmen. Die Berechnung dieser Veränderungen findet sich bei Gibbs und ist in die Lehrbücher übergegangen; wir brauchen sie nicht.

minante ihrer Koeffizienten $\frac{\partial F_i}{\partial h_k}$ als Funktionaldeterminante der F_i nach den h_i identisch Null. Es bestehen nämlich für die F_i , da sie ein geschlossenes Polyeder begrenzen, 3 unabhängige Verknüpfungen: Projiziert man sie auf drei nicht-parallele (etwa zueinander senkrechte) Ebenen, so ergibt die Summe ihrer (mit dem richtigen Vorzeichen zu nehmenden) Projektionen jedesmal Null¹⁾. Auch die $(N-1)$ - und $(N-2)$ -reihigen Unterdeterminanten verschwinden noch identisch. Erst unter den $(N-3)$ -reihigen ist wenigstens eine von Null verschieden. Man kann also aus (7) nur schließen, daß sich durch drei geeignet ausgesuchte Klammergrößen die übrigen als lineare homogene Funktionen bestimmen lassen²⁾. Diesen drei schreiben wir die Indices 1, 2, 3 zu.

Jetzt vervollständigen wir die Definition (3) durch die Festsetzung

$$\mu = \lambda^{-1}. \quad (9)$$

Dann verschwinden die drei Klammergrößen mit den Indices 1, 2, 3 und mit ihnen nach (7) alle $(\sigma_i - \lambda h_i)$. Daraus aber folgt der Wulffsche

1) Bezeichnet man mit $\beta_i^{(\delta)}$ den Winkel zwischen dem Lot einer der Projektionsebenen und dem inneren Lote der Fläche F_i , so lauten die fraglichen Relationen:

$$\sum_1^N F_i \cos \beta_i^{(\delta)} = 0 \quad \delta = 1, 2, 3. \quad (a)$$

Die Kosinus sind dabei Komponenten der in Anm. 1 zu S. 125 erwähnten Einheitsvektoren η_i , so daß die dortige Beziehung für die $\frac{\partial V}{\partial h_i}$ mit diesen 3 Gleichungen identisch ist.

2) In dem Beispiel, daß von 6 Flächen die Ebenen F_1 und F_4 , F_2 und F_5 , F_3 und F_6 nach entgegengesetzten Richtungen gezogene Lote haben, und daß diese 3 Lotpaare aufeinander senkrecht stehen, ist das Volumen V des von ihnen gebildeten Parallelepipeds:

$$V = (h_1 + h_4)(h_2 + h_5)(h_3 + h_6).$$

Infolgedessen ist (siehe 4a)

$$F_1 = \frac{\partial V}{\partial h_1} = (h_2 + h_5)(h_3 + h_6) \text{ usw.}, \quad \frac{\partial F_1}{\partial h_2} = (h_3 + h_6) = \frac{\partial F_2}{\partial h_1} \text{ usw.}$$

Die 3 Beziehungen zwischen den F_i lauten bei passender Wahl der Projektionsebenen $F_1 - F_4 = F_2 - F_5 = F_3 - F_6 = 0$, und die 6-reihige Determinante der $\partial F_i / \partial h_k$, aber auch jede 5- oder 4-reihige Unterdeterminante, enthält gleiche Zeilen und Kolonnen, ist somit Null. Erst unter den 3-reihigen sind von Null verschiedene, z. B. diejenige, in welchen i und k die Werte 1, 2, 3 haben.

Satz:

$$\frac{h_1}{\sigma_1} = \frac{h_2}{\sigma_2} = \dots = \frac{h_N}{\sigma_N} = \frac{3V}{\Phi_m} \quad (10)^1$$

§ 3.

Gehen wir nun auf die Ableitungen des Wulffschen Satzes unmittelbar aus der Thermodynamik ein. Wir betrachten das Gleichgewicht des Kristalls mit seinem Dampfe und bezeichnen mit f_K , v_K freie Energie und Volumen der Masseneinheit im Kristall, mit f_g , v_g dieselben Größen für das Gas. Bei der Anlagerung der Masse dm aus der Gasphase an den Kristall, und zwar an dessen Fläche F_i , so daß sich von allen h_i nur h_i ändert, ist die Änderung der freien Energie

$$(f_K - f_g) dm + \frac{\partial \Phi}{\partial h_i} \frac{dh_i}{dm} dm.$$

Der Term

$$\frac{\partial \Phi}{\partial h_i} \frac{dh_i}{dm} dm = \frac{\partial \left(\sum_i \sigma_i F_i \right)}{\partial h_i} \frac{dh_i}{dm} dm$$

tritt hinzu, weil sich bei dieser Anlagerung die F_i ändern, nicht nur das hervorgehobene F_i , sondern, wie schon Gibbs zeigte, auch dessen Nachbarn. Jedoch ist es überflüssig, die Änderungen explicite auszurechnen. Die Gleichgewichtsbedingung, daß dieser Zuwachs der freien Energie gleich der zugeführten Arbeit $p(v_g - v_K) dm$ ist, führt, wenn wir sogleich für $f + p$ das Potential ψ schreiben, auf die Gleichung:

$$\psi_K - \psi_g + \frac{\partial \Phi}{\partial h_i} \frac{dh_i}{dm} = 0.$$

1) Sind F_1 und F_2 parallel, so enthalten die 3 Relationen (a) der Anm. 1 S. 128 diese Flächen nur in der Verbindung $F_1 - F_2$. Infolgedessen kann man aus ihnen diese Differenz und F_3 eliminieren und behält dann eine Beziehung zwischen F_4, F_5, \dots, F_N übrig: $\sum_{i=4}^N \alpha_i F_i = 0$. Dann aber ist jede $(N-3)$ -reihige Funktionaldeterminante

der letztgenannten F_i nach irgendeinem $(N-3)$ -fachen Satz der h_i gleich Null. Man muß also bei der Auswahl der Flächen F_1, F_2, F_3 Parallelflächen vermeiden.

Diese notwendige Bedingung ist zugleich hinreichend. Denn wenn die 3 Relationen (a) F_1 und F_2 in derselben Linearkombination enthalten, so daß eine solche Elimination möglich wird, so sind F_1 und F_2 einander parallel; nur für parallele Ebenen stehen die Richtungskosinus nach 3 Richtungen in einem bestimmten Verhältnis zueinander, nämlich dem der Gleichheit bis aufs Vorzeichen.

Daß die Definition (3) des Ausgangspunktes der h_i versagt, wenn unter den Flächen F_1, F_2, F_3 parallele sind, ist geometrisch ohne weiteres klar.

Nun ist Volumen der angelagerten Substanzmenge einerseits $v_K dm$, andererseits $F_i dh_i$, so daß

$$\frac{dh_i}{dm} = \frac{v_K}{F_i}$$

ist. Folglich geht die Gleichgewichtsbedingung über in

$$\psi_K - \psi_g + \frac{v_K}{F_i} \frac{\partial \Phi}{\partial h_i} = 0. \quad (11)$$

Gleich den anderen hier auftretenden Größen muß nun $\frac{1}{F_i} \frac{\partial \Phi}{\partial h_i}$ einen vom Index i unabhängigen Wert haben; wir nennen ihn 2λ und finden sogleich die Gleichung (6) wieder:

$$\frac{\partial}{\partial h_i} (\sum \sigma_i F_i) = 2\lambda F_i.$$

Von ihr aus können wir nun entweder den Gedankengang von § 2 rückwärts durchlaufend zur Minimumsaussage für Φ gelangen, oder, wie in § 2, zum Wulffschen Satze Gleichung (10). Beide Sätze stehen in dieser Darstellung der Gleichgewichtsbedingung (11) gleich nahe.

Statt dessen schreibt K. Jellinek¹⁾ in seinem Lehrbuch der physikalischen Chemie nach dem Vorgang von J. J. P. Valetton²⁾, nachdem er das Volumen $dV = F_i dh_i$ in (11) eingeführt hat, bald darauf $\frac{1}{2} \sum_i h_i dF_i$ für dV und schließt dann, daß

$$\frac{d\Phi}{dV} = \frac{2 \sum_i \sigma_i dF_i}{\sum_i h_i dF_i}$$

für alle Arten der Veränderungen dF_i denselben Wert haben müsse, was nur für einen vom Index unabhängigen Wert der Quotienten h_i/σ_i möglich sei. Mir scheinen beide Teile dieses Schlusses unzutreffend, der erste wegen der Veränderung in der Bedeutung des dV , der zweite, weil man wegen der in § 2 erwähnten Verknüpfungen zwischen den F_i die dF_i nicht unabhängig voneinander wählen kann.

Nach (8) nimmt λ wie m^{-1} ab, wenn wir die Dimensionen des Kristalls gleichmäßig um den Faktor m vergrößern. Für sehr große Kristalle fällt daher der auf die Oberfläche bezügliche Summand in (11) fort, diese geht in die gewöhnliche Gleichung der Verdampfungskurve

$$\psi_K - \psi_g = 0 \quad (12)$$

1) K. Jellinek, Lehrbuch der physik. Chem. Band 2 (1928) S. 527 u. f.

2) J. J. P. Valetton, Sächsische Akademie-Berichte 67 (1915) 1; besonders Seite 38.

über, aus welcher sich der Druck p_∞ als Funktion von T berechnet. Für einen kleinen Kristall jedoch gehört nach (11) zur gleichen Temperatur ein höherer Druck p . Den Unterschied bekommen wir, wenn wir (12) von (11) subtrahieren und dabei den Druckeinfluß auf ψ_K wegen des gegenüber der Gasphase geringen Volumens des Kristalls vernachlässigend die eigentlich verschiedenen ψ_K -Werte in ihnen gleich setzen. So findet sich:

$$\psi_g - \psi_{g\infty} = \frac{v_K}{F_i} \frac{\partial \Phi}{\partial h_i} = 2 \lambda v_K$$

und nach (8):

$$\psi_g - \psi_{g\infty} = \frac{2 \Phi_m}{3 V} v_K = 2 \frac{\sigma_i}{h_i} v_K. \quad (13)$$

Machen wir schließlich noch von den Gesetzen der idealen Gase Gebrauch, so wird

$$\psi_g - \psi_{g\infty} = \frac{R T}{M} \log \frac{p}{p_\infty},$$

wobei M das Molekulargewicht des Gases bezeichnet, und der Einfluß der Größe auf den Dampfdruck findet die Formulierung:

$$\frac{R T}{v_K M} \log \frac{p}{p_\infty} = \frac{2 \Phi_m}{3 V} = \frac{2 \sigma_1}{h_1} = \frac{2 \sigma_2}{h_2} \text{ usw.} \quad (14)$$

Dies ist eine der wichtigen Beziehungen, auf welche I. N. Stranski¹⁾ in der unmittelbar vor dieser stehenden Arbeit im Anschluß an M. Volmer²⁾ hinweist.

§ 4.

Eine einfache Ableitung des Wulffschen Satzes direkt aus der Thermodynamik gab M. Volmer (a. a. O.) 1939. Jedoch bedarf seine Darstellung einer Ergänzung³⁾.

Man denke sich den von den Flächen F_i begrenzten, in der Wulffschen Gleichgewichtsform vorliegenden Kristall aufgeteilt durch ebene, dünne Wände, deren jede eine seiner Kanten vom Wulffschen Punkte aus projiziert; und diese Wände setzen sich auch in den Gasraum fort. Jeder Teil des Kristalls ist eine Pyramide mit einer Grundfläche F_i und der Höhe h_i . Wir nehmen an, daß der Grenze zwischen Wandung und Kristall und zwischen Wandung und Gas keine freie Energie zukommt. Daß diese Annahme zu keinen Unzuträglichkeiten führt, wird sich herausstellen.

1) I. N. Stranski, Z. Kristallogr. 105 (1943) 91.

2) M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig, 1939, Seite 90.

3) Mitgeteilt im Einverständnis mit Herrn Volmer.

Wir fragen nach dem Gleichgewicht zwischen dem Gas in dem über F_l liegenden Raumteil und dem von ihm durch F_l getrennten Kristall gegenüber einer Substanzablagerung dm , welche nach unseren Annahmen nur F_l und die energetisch nicht in Betracht kommende Grenze gegen die Wandungen verändert.

In Gleichung (11), die wir im übrigen beibehalten können, haben wir jetzt, da sich (im Gegensatz zu § 2) nur F_l mit h_l ändert,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial h_l} = \sigma_l \frac{dF_l}{dh_l}$$

zu setzen. Dies ergibt

$$(\psi_K - \psi_g)_l + \frac{v_K \sigma_l}{F_l} \frac{dF_l}{dh_l} = 0. \quad (15)$$

Der Index l am $(\psi_K - \psi_g)_l$ soll andeuten, daß sich diese Gleichung nur auf den über F_l liegenden Raumteil bezieht.

Nun aber denken wir uns solche Anlagerungen in allen Raumteilen vorgenommen, und zwar so, daß dabei die Kristallform sich ähnlich bleibt. Dazu müssen die Zuwächse dh_l der Proportion genügen:

$$dh_1 : dh_2 : dh_3 \dots = h_1 : h_2 : h_3 \dots;$$

und da die h_l sich nach Voraussetzung wie die σ_l verhalten, muß man einen vom Index l unabhängigen Parameter α so einführen können, daß

$$h_l = \sigma_l \alpha, \quad dh_l = \sigma_l d\alpha \quad (16)$$

ist. Da dann F_l proportional zu α^2 wird, folgt durch logarithmische Differentiation

$$\frac{dF_l}{F_l} = 2 \frac{d\alpha}{\alpha}$$

und Gleichung (15) geht über in

$$(\psi_K - \psi_g)_l + 2 \frac{v_K}{\alpha} = 0. \quad (17)$$

Man erkennt, daß die Differenz $(\psi_K - \psi_g)_l$ vom Index l unabhängig wird, daß also unter der Voraussetzung der Erhaltung der Wulffschen Gleichgewichtsform bei der Anlagerung der gleiche Gasdruck über allen Flächen F_l herrscht. Im übrigen führt die Einsetzung des sich aus (16) ergebenden Wertes von α unmittelbar zur Gleichung

$$\psi_K - \psi_g + 2 v_K \frac{\sigma_l}{h_l} = 0, \quad (18)$$

und diese ist mit (13) identisch, wenn man (siehe 12) die Gleichheit von ψ_K und $\psi_{g\infty}$ bedenkt.

Jene zunächst angenommenen Zwischenwände sind jetzt bei der Ähnlichkeitsvergrößerung überflüssig geworden. Schon darum ist die obige Annahme über die freie Energie an ihren Begrenzungen unbedenklich.

§ 5.

Diese ganze Erörterung ging von der Annahme aus, daß man die bei der Gleichgewichtsform vorkommenden Flächen F_i ihren Lotrichtungen nach kennt. Wählt man diese aber willkürlich unter den kristallographisch möglichen Flächen aus, so ist man natürlich nicht sicher, die richtige Wahl getroffen zu haben. Und es ist zweifelhaft, ob das nach dem Wulffschen Satze dafür abgeleitete relative Minimum der freien Oberflächenenergie das absolute Minimum darstellt. Da muß man eben verschiedene Arten der Auswahl der F_i treffen, für sie alle nach jenem Satze die Minimumform und den Minimalwert von Φ berechnen, und zusehen, welches dieser verschiedenen relativen Minima das tiefste wird. Erst dann ist das Problem auch physikalisch vollständig gelöst.

Auf die unumgänglichen molekulartheoretischen Ergänzungen einzugehen, welche in den Untersuchungen von I. N. Stranski und M. Volmer enthalten sind, liegt außerhalb des Rahmens unserer Überlegungen. Es kam uns nur auf möglichste Klarstellung der rein auf Grund der Thermodynamik möglichen Aussagen über die Gleichgewichtsform an.

Berlin-Dahlem, Max-Planck-Institut (Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik). Im Dezember 1942.

Eingegangen am 23. Dezember 1942.

Die Kristallstrukturen von $SrMg_2$, $BaMg_2$ und $CaLi_2$.

Von E. Hellner und F. Laves, Göttingen.

Wie früher (1) gezeigt wurde, sind die Strukturen des $MgCu_2$ -, $MgZn_2$ - und $MgNi_2$ -Typs besonders geeignet, Aussagen über den »Atomradius« in metallischen Verbindungen zu machen. Das liegt in folgendem begründet: $d_A + d_B$ ist kleiner als $2d_{AB}$, wobei d_A den kürzesten Abstand zwischen A -Atomen, d_B den kürzesten Abstand zwischen B -Atomen und d_{AB} den kürzesten Abstand zwischen A - und B -Atomen bedeuten. Dies besagt anschaulich: Wenn man sich die Atome kugelförmig vorstellt, so berühren sich höchstens gleiche Atome, ungleiche hingegen nie. Den »Atomradius« erhält man dann einfach dadurch, daß man die Abstände gleicher Atome halbiert. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß sich beide Atomsorten jeweils für sich nur bei dem idealen Radienverhältnis $R_A/R_B = (\sqrt{3}/\sqrt{2}) = 1,23$ zu berühren brauchen. Ist das Radienverhältnis $R_A/R_B > 1,23$, so berühren sich nur die A -Atome, ist $R_A/R_B < 1,23$, so berühren sich nur die B -Atome.

Aus der Kristallstruktur des $CaMg_2$ (2) berechnet man die Abstände, die in Tabelle I angegeben sind. Der Vergleich mit den in derselben Tabelle angegebenen Werten des $CaAl_2$ (3) zeigt im Falle des $CaMg_2$ eine relativ

Tabelle I

CaX_2	d_{Ca}		Δ in %	d_X		Δ in %	d_{CaX}		Δ in %
	exp.	theor.		exp.	theor.		exp.	theor.	
$CaMg_2$	3,80	3,88	— 2,1	3,12	3,16	— 1,3	3,65	3,52	+ 3,6
$CaAl_2$	3,47	3,88	— 11,0	2,83	2,84	— 0,4	3,32	3,36	— 1,2

schwache, im $CaAl_2$ eine relativ starke Kontraktion des Ca gegenüber seinem aus dem Elementarzustand bekannten Atomradius¹⁾. Dies wird dadurch zu erklären sein, daß die Kontraktionsfähigkeit des Ca sich im $CaMg_2$ nicht voll auswirken kann, da das Mg -Gitter eine weitere Kontraktion verhindert. Ersetzt man das Mg ($R_{Mg} = 1,60 \text{ \AA}$) durch das kleinere Al ($R_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$), so fällt die Behinderung für eine weitere Kontraktion fort, und die Ca -Atome können sich einander besser nähern.

Um diese Überlegungen weiter prüfen zu können, ersetzten wir das Ca ($R_{Ca} = 1,97 \text{ \AA}$) durch die größeren Elemente Sr ($R_{Sr} = 2,16 \text{ \AA}$) und Ba ($R_{Ba} = 2,25 \text{ \AA}$) und erwarteten für die letzteren eine Kontraktion von

Unter $d_{\text{theor.}}$ wird in Tab. I, II und III jeweils der doppelte Atomradius verstanden. Da man im $MgCu_2$ -, $MgZn_2$ - und $MgNi_2$ -Typ zweckmäßiger Weise mit einer mittleren Koordinationszahl 10 rechnet (3), sind die üblichen für eine Koordinationszahl 12 geltenden Werte um etwa 1,5% zu vermindern.

der Größenordnung, wie sie beim Ca im $CaAl_2$ gefunden wurde. Daher haben wir die Kristallstrukturen von $SrMg_2$ und $BaMg_2$, deren Existenz bislang unbekannt war, bestimmt. Diese Verbindungen haben, wie im experimentellen Teil der Arbeit gezeigt werden wird, die Kristallstruktur des $MgZn_2$ -Typs. Aus den Gitterkonstanten berechnet man die hier interessierenden Atomabstände, wie sie in Tabelle II angegeben sind. Die Tabelle II zeigt, daß die erwarteten Kontraktionen tatsächlich vorliegen.

Tabelle II.

XMg_2	d_X		Δ	d_{Mg}		Δ	d_{XMg}		Δ
	exp.	theor.	in %	exp.	theor.	in %	exp.	theor.	in %
$CaMg_2$	3,80	3,84	— 2,1	3,12	3,16	— 1,3	3,65	3,52	+ 3,6
$SrMg_2$	3,93	4,26	— 8,0	3,21	3,16	+ 1,6	3,77	3,72	+ 1,3
$BaMg_2$	4,02	4,44	— 9,5	3,28	3,16	+ 3,8	3,89	3,80	+ 2,4

Da Li und Mg ähnliche Atomradien haben ($R_{Li} = 1,57 \text{ \AA}$) ($R_{Mg} = 1,60 \text{ \AA}$), konnte vermutet werden, daß $CaLi_2$ eine ähnliche Kristallstruktur wie $CaMg_2$ haben würde. Das ist auch tatsächlich der Fall, denn $CaLi_2$ kristallisiert ebenfalls im $MgZn_2$ -Typ. Tabelle III gibt die hieraus ermittelten Atomabstände wieder.

Tabelle III.

CaX_2	d_{Ca}		Δ	d_X		Δ	d_{CaX}		Δ
	exp.	theor.	in %	exp.	theor.	in %	exp.	theor.	in %
$CaLi_2$	3,82	3,88	— 1,5	3,14	3,10	+ 0,7	3,66	3,49	+ 4,9
$CaMg_2$	3,80	3,88	— 2,1	3,12	3,16	— 1,3	3,65	3,52	+ 3,6

Die Tabelle III zeigt, daß die Atomabstände des $CaLi_2$ etwas größer sind als die des $CaMg_2$, trotzdem das Li -Atom im Elementzustand etwas kleiner ist als das Mg -Atom.

Über die scheinbaren Atomradien in diesen Verbindungen lassen sich also folgende Aussagen machen.

Mg hat den Radius 1,56. Er läßt sich aus Halbierung der Mg -Abstände in der Verbindung $CaMg_2$ (2) gewinnen. Da Mg im $MgNi_2$ jedoch nur den Radius 1,48 besitzt (1), wird hierdurch die von W. Biltz und F. Weibke (4) raumchemisch gefundene Regel bestätigt, nach welcher die Größe der Raumschwindung vom Unterschied in der Edelart der Partner abhängt. (Der Atomradius beträgt 1,60.)

Ca hat den Radius 1,74. Er läßt sich aus Halbierung der Ca -Abstände in der Verbindung $CaAl_2$ (3) gewinnen, da in dieser Verbindung das Al infolge seiner Kleinheit kaum mehr hindernd wirken dürfte. (Der Atomradius beträgt 1,97.)

Sr hat den Radius 1,97. Er läßt sich aus der Halbierung der *Sr*-Abstände in der Verbindung *SrMg*₂ (s. oben) gewinnen, da das *Mg* hier nicht mehr hindernd wirken kann. (Der Atomradius beträgt 2,16.)

Ba hat den Radius 2,01. Begründung wie beim *Sr*. Der Atomradius beträgt 2,25.

Al hat den Radius 1,40. Direkte Berechnung aus der Verbindung *CaAl*₂ (3) würde einen zu hohen Wert ergeben, da sich in dieser Verbindung die *Ca*-Atome berühren dürften, so daß dadurch der Abstand der *Al*-Atome festgelegt ist. Wie in (1) näher gezeigt, darf man beim *Al* eine ähnliche Kontraktion erwarten wie beim *Mg*. Das *Mg* kontrahiert sich aber im *CaMg*₂, wie vorstehend gezeigt, von 1,60 (Atomradius) auf 1,56. Man darf beim *Al* in Verbindung mit *Ca* etwa die gleiche Kontraktionsfähigkeit annehmen und kommt somit auf den Wert 1,40 (der Atomradius ist 1,43.)

Interessant ist noch ein Vergleich der hier bestimmten Radien mit denjenigen des *Ce* und *La*.

Ce hat den Radius 1,74, wenn man ihn aus der Verbindung *CeAl*₂ (5) bestimmt. (Der Atomradius beträgt 1,82.)

La hat den Radius 1,77, wenn man ihn aus der Verbindung *LaAl*₂ (6) bestimmt. (Der Atomradius beträgt 1,86.)

Der scheinbare Radius des *La* im *LaAl*₂ ist also um 0,03 Å größer als der scheinbare Radius des *Ce* im *CeAl*₂. Das ist etwa die gleiche Differenz, wie sie die entsprechenden Atomradien von *La* und *Ce* aufweisen. Hieraus kann man schließen: Die so ermittelten Werte können nicht wesentlich dadurch gefälscht sein, daß die Größe des *Al* einer stärkeren gegenseitigen Annäherung der *Ce*-(*La*)-Atome in den Gittern des *CeAl*₂ und *LaAl*₂ hindernd im Wege steht. Dies bedeutet aber, daß die hier errechneten Radien des *Ce* und *La* vergleichbar sind mit den vorstehend bestimmten Radien von *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* und *Al* für diese Gruppe von Verbindungen relativ unedler Komponenten.

Berechnen wir nun mit diesen aus den Strukturen direkt erhaltenen scheinbaren Radien deren Radienquotienten so erhält man folgende Werte:

<i>A B</i> ₂	<i>R_A/R_B</i>	} <i>MgZn</i> ₂ -Typ
<i>CaLi</i> ₂	1,74/1,57 = 1,11	
<i>CaMg</i> ₂	1,74/1,56 = 1,12	
<i>SrMg</i> ₂	1,97/1,56 = 1,26	
<i>BaMg</i> ₂	2,01/1,56 = 1,28	

$A B_2$	R_A/R_B	
$CaAl_2$	$1,74/1,40 = 1,24$	} $MgCu_2$ -Typ
$CeAl_2$	$1,74/1,40 = 1,24$	
$LaAl_2$	$1,77/1,40 = 1,26$	

Die Werte R_A/R_B kommen also dem theoretisch abgeleiteten (7) Werte $\sqrt{3}/\sqrt{2} = 1,23$ sehr nahe. In einer kürzlich erschienenen Arbeit glaubt H. Nowotny (8) erhebliche Abweichungen von dem theoretisch für die Strukturtypen des $MgCu_2$, $MgZn_2$ und $MgNi_2$ abgeleiteten Radienverhältnis $\sqrt{3}/\sqrt{2}$ erkennen zu können. Als einen Fall besonders starker Anomalie gibt er das $CeNi_2$ mit einem Radienquotienten $1,82/1,24 = 1,46$ an. Hierbei bedeuten 1,82 und 1,24 die Atomradien aus dem elementaren Zustande. Berücksichtigt man jedoch die bereits früher erkannte und ausführlich diskutierte (1) Tatsache, daß gewisse Elemente in Verbindungen des $MgCu_2$ -Typs (und ähnlichen Atomanordnungen) mit starker Kontraktion eingehen, so verliert der von Nowotny angeführte Fall des $CeNi_2$ viel von seiner »Anomalie«. Denn es wurde seinerzeit gefunden, daß besonders dann eine starke Kontraktion eintritt, wenn die Differenz Atomradius minus Ionenradius groß ist. Das ist aber gerade beim Ce der Fall. Aus der von Nowotny (8) sowie von W. Fülling, K. Moeller und R. Vogel (9) gefundenen Gitterkonstante des $CeNi_2$ (7,18 Å) berechnet man für den Abstand zweier Zer-Atome 3,11. Zer geht also in das $CeNi_2$ mit dem scheinbaren Atomradius $3,11/2 = 1,56$ ein. (Daß der Radius hier erheblich kleiner ist als oben angegeben und aus dem $CeAl_2$ berechnet, hängt mit dem bereits erwähnten von Biltz und Weibke (4) gefundenen Einfluß der Edelkeit des Partners zusammen). Aus dem $MgNi_2$ und $MgNiZn$ hat sich aber für das Ni der Radius 1,19 ergeben (1). Somit ist der effektive Radienquotient für $CeNi_2$ nicht 1,46, sondern

$$R_{Ce}/R_{Ni} = 1,56/1,19 = 1,31$$

also ein Wert, der wiederum dem theoretischen Werte $\sqrt{3}/\sqrt{2} = 1,23$ recht nahe kommt.

Experimenteller Teil.

Zur Herstellung der neu beschriebenen Phasen $CaLi_2$, $SrMg_2$ und $BaMg_2$ wurden die theoretischen Mengen für eine AB_2 -Verbindung eingewogen und unter Argon geschmolzen. Für die Debye-Scherrer-Aufnahmen feilten wir die Legierungen unter Stickstoff und schmolzen das Pulver in Lithiumboratglaskapillaren ein, die ebenfalls mit Stickstoff gefüllt waren. Die Kamera stammt aus dem Seemann-Laboratorium und wurde mit Ag- und NaCl-Aufnahmen geeicht. Die Auswertungen der Aufnahmen zeigen die folgenden Tabellen IV, V und VI.

Tabelle IV. Strukturermittlung von $SrMg_2$.
 CuK_α -Strahlung; Belichtung: 4 Stunden; Stäbchendicke: 0,7 mm.

Nr. der Linie	hkl	$\sin^2 \varphi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \varphi_{\text{ber.}}$	Int. ber.	Int. gem.	Bemerkung
	1 0 2		0,04073	3,9		} ganz schwach vorhanden
1	1 1 0	0,05661	5734	12,9	3—2,5	
2	1 0 3	6764	6775	17,6	3	
3	2 0 0	7862	7646	2,5	3—2	} breite Linie
	1 1 2		7896	16,4		
	2 0 1		8186	8,4		
	0 0 4		8646	0,8		
	2 0 2		9808	0,0		*
	1 0 4		10557	0,0 _s		
4	2 0 3	12472	12510	1,4	0,5	
	2 1 0		13380	0,0 _s		
	2 1 1		13920	0,6		
5	1 0 5	15554	15421	2,8	1	
	2 1 2		15542	1,0		
	2 0 4		16292	0,0 _s		
6	3 0 0	17244	17203	2,5	1—	
7	2 1 3	18288	18244	7,9	2+	
8	3 0 2	19324	19365	4,0	2—	
	0 0 6		19454	0,7		
9	2 0 5	21303	21156	4,8	2—	verschwommen
	1 0 6		21365	0,6		
	2 1 4		22026	0,3		
10	2 2 0	22904	22937	3,7	1,5+	
	3 1 0		24848	0,2		
	2 2 2		25099	0,4		
	1 1 6		25188	0,4		
	3 1 1		25388	0,2		
11	2 1 5	26935	26890	2,0	1+	
	3 1 2		27010	0,4		
	2 0 6		27100	1,3		
	1 0 7		28391	0,4		
12	3 1 3	29773	29712	3,2	1	
	4 0 0		30582	0,3		
	4 0 1		31122	0,9		*
	2 2 4		31583	0,6		
	4 0 2		32744	0,0		
	2 1 6		32834	0,5		
	3 1 4		33494	0,1		
	2 0 7		34126	0,7		*
	0 0 8		34586	0,04		
	4 0 3		35446	0,3		

Tabelle IV. (Fortsetzung.)

Nr. der Linie	$h k l$	$\sin^2 \varphi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \varphi_{\text{ber.}}$	Int.-ber.	Int.-gem.	Bemerkung
13	3 2 0		0,36314	0,1		
	1 0 8		36497	0,7		*
	3 0 6		36657	0,2		
	3 2 1		36857	0,1		
	3 1 5	0,38498	36358	1,1	0,5-	} stark ver- schwommen
	3 2 2		38479	0,1		
	4 0 4		39228	0,0 ₁		
	2 1 7		39860	0,5		
	4 1 0		40139	1,1		} *
	1 1 8		40320	1,1		
	3 2 3		41181	1,9		
	2 0 8		42232	0,2		
14 {	4 1 2	42264 {	42301	2,0	} 0,5	
	2 2 6		42391	1,0		

*) Ganz schwach und verschwommen vorhanden

$$\sin^2 \varphi = 0,01911_4 (h^2 + k^2 + h \cdot k) + 0,005404 l^2$$

$$a = 6,426_{\pm 8} \text{ \AA}; c = 10,473_{\pm 8} \text{ \AA}; c/a = 1,628.$$

Tabelle V. Strukturermittlung von $BaMg_2$.Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung; Belichtung: 4 Stunden; Stäbchendicke: 0,4 mm.

Nr. der Linie	$h k l$	$\sin^2 \varphi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \varphi_{\text{ber.}}$	Int.-ber.	Int.-gem.	Bemerkung
1	1 0 2	0,03841	0,03880	8,6	1	
2	1 1 0	5300	5378	32,4	3	
3	1 0 3	6552	6485	37,5	3 ⁺	
4 {	2 0 0	7547 {	7170	6,0	} 3 ⁺	
	1 1 2		7465	33,6		
	2 0 1		7692	14,2		
	0 0 4		8349	0,9		
	2 0 2		9257	4,7		} verschwommen vorhanden
	1 0 4		10142	0,5		
5	2 0 3	11890	11860	6,5	1,5-	
	2 1 0		12548	2,3		} unscharf vorhanden
	2 1 1		13070	2,2		
6 {	2 1 2	15147 {	14635	3,0	} 2-	} unscharf
	1 0 5		14838	7,5		
	2 0 4		15519	0,0 ₃		
7	3 0 0	16166	16133	6,6	1,5	
8	2 1 3	17240	17240	18,8	2—3	

Tabelle V. (Fortsetzung.)

Nr. der Linie	$h k l$	$\sin^2 \varphi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \varphi_{\text{ber.}}$	Int.-ber.	Int.-gem.	Bemerkung
9	3 0 2	0,18190	0,18220	8,7	2-	
	0 0 6		18784	1,4		*
10	2 0 5	20511	20215	9,9	2+	
	1 0 6		20577	1,3		
	2 1 4		20897	0,3		
11	2 2 0	21480	21511	7,6	2-	
	3 1 0		23304	0,8		
12	2 2 2	23650	23598	1,8	0,5--	
	3 1 1		23826	0,9		
	1 1 6		24162	1,8		*
13	3 1 2	25746	25391	1,2	1-2	
	2 1 5		25593	6,2		
	2 0 6		25954	2,0		
	1 0 7		27362	0,9		
14	3 1 3	28075	27996	8,0	2	
	4 0 0		28682	0,8		
	4 0 1		29204	1,6		*
	2 2 4		29860	0,6		
	4 0 2		30769	0,08		
	2 1 6		31332	1,3		*
	3 1 4		31653	0,1		
	2 0 7		32738	0,2		
	4 0 3		33374	1,3		*
	0 0 8		33395	0,3		
	3 2 0		34059	0,4		
	3 2 1		34581	0,4		
	3 0 6		34917	1,0		
	1 0 8		35188	1,5		*
	3 2 2		36146	0,6		
15	3 1 5	36195	36349	3,5	1-0,5	unscharf
	4 0 4		37031	0,05		
16	4 1 0	37377	37645	3,1	1-0,5	verschwommen
	2 1 7		38116	1,0		
17	3 2 3	38812	38751	4,9	1+	
	1 1 8		38753	2,9		
18	4 1 2	39677	39732	4,3	1	
	2 2 6		40294	2,2		
	2 0 8		40565	0,6		
19	4 0 5	42000	41727	2,9	0,5	
	3 1 6		42088	0,9		
	3 2 4		42408	0,1		

* Ganz schwach und verschwommen vorhanden.

$$\sin^2 \varphi = 0,01792_0 (h^2 + k^2 + h \cdot k) + 0,005218 l^2.$$

$$a = 6,636_{\pm 8}; \quad c = 10,655_{\pm 8}; \quad c/a = 1,606.$$

Tabelle VI. Strukturermittlung von $CaLi_2$. $Cu-K_\alpha$ -Strahlung; Belichtung: 4 Stunden. Stäbchendicke: 0,7 mm.

Nr. der Linie	hkl	$\sin^2 \varphi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \varphi_{\text{ber.}}$	Int. ber.	Int. gem.	Bemerkung
1	1 0 2	0,04298	0,04287	9,5	1—2	
2	1 1 0	6023	6071	28,9	3—4	
4	1 0 3	7100	7115	33,0	4—	
5	2 0 0	8217	8096	4,8	3,5—4	3 verschwommene Linien zu erkennen
	1 1 2		8334	24,6		
	2 0 1		8661	8,6		
	0 0 4		9051	0,3		
6	2 0 2	10232	10358	1,0	0,5+	
	1 0 4		11775	0,2		
7	2 0 3	13154	13187	6,7	2++	
8	2 1 0	14165	14167	2,2	1	
9	2 1 1	14683	14733	2,1	1—	verschwommen
10	1 0 5	16278	16166	6,4	2—3	
	2 1 2		16430	2,4		
	2 0 4		17147	0,01		
11	3 0 0	18221	18215	5,0	2	
12	2 1 3	19245	19259	9,8	3	
13	3 0 2	20491	20478	5,5	2+	
	0 0 6		20365	0,9		
14	2 0 5	22368	22238	6,5	2,5	
	1 0 6		22389	0,9		
	2 1 4		23219	0,1		
15	2 2 0	24268	24287	4,6	2	
	3 1 0		26311	1,7		
16	1 1 6	26580	26437	1,6	2	
	2 2 2		26550	1,6		
	3 1 1		26876	0,8		
17	2 1 5	28640	28310	4,8	2,5—3	
	2 0 6		28461	6,5		
	3 1 2		28574	0,9		
	1 0 7		29743	0,6		{ ganz schwach und verschwommen vorhanden
18	3 1 3	31473	31420	4,8	2+	{ schwach und verschwommen vorhanden
	4 0 0		32382	0,5		
	4 0 1		32948	0,9		
	2 2 4		33338	0,2		
19	4 0 2	34606	34645	0,1	0,5	
	2 1 6		34533	0,8		

Tabelle VI. (Fortsetzung.)

Nr. der Linie	$h k l$	$\sin^2 \varphi_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \varphi_{\text{ber.}}$	Int.-ber.	Int.-gem.	Bemerkung	
	3 1 4		0,35362	0,1		} Linie vorhanden	
	2 0 7		35815	0,1			
	0 0 8		36205	0,3			
	4 0 3		37474	1,1			
20 $\left\{ \begin{array}{l} \overline{1} \\ \Delta \end{array} \right\}$	1 0 8	0,38642	38229	1,0	} 1-		
	3 2 0			38454			0,4
	3 0 6			38642			0,8
	3 2 1		39020	0,4			
21	3 1 5	40510	40453	2,6	1,5		
	3 2 2		40717	0,4			
	4 0 4		41462	0,00			
	2 1 7		41887	0,4			
22 $\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	1 1 8	42478	42277	2,3	} 2-		
	4 1 0			42502		2,2	
23	3 2 3	43530	43545	3,2	1,5+		
	2 0 8		44300	0,5			
24 $\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	2 2 6	44759	44652	1,4	} 2-		
	4 1 2			44765		2,8	
25 $\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	4 0 5	46574	46525	1,8	} 1,5-		
	3 1 6			46676		0,6	

Linie 3 ist eine Fremddlinie.

$$\sin^2 \varphi = 0,02024 (\bar{h}^2 + k^2 + h \cdot k) + 0,005657 l^2.$$

$$a = 6,248_{\pm 8} \text{ \AA}; \quad c = 10,23_{\pm 2} \text{ \AA}; \quad c/a = 1,637.$$

Zusammenfassung.

Die Existenz der Verbindungen SrMg_2 , BaMg_2 und CaLi_2 wurde nachgewiesen. Die Verbindungen kristallisieren im MgZn_2 -Typ und haben folgende Gitterkonstanten: SrMg_2 : $a = 6,426_{\pm 8} \text{ \AA}$, $c = 10,473_{\pm 8} \text{ \AA}$, $c/a = 1,628$; BaMg_2 : $a = 6,636_{\pm 8} \text{ \AA}$; $c = 10,655_{\pm 8} \text{ \AA}$, $c/a = 1,606$; CaLi_2 : $a = 6,248_{\pm 8} \text{ \AA}$, $c = 10,23_{\pm 2} \text{ \AA}$, $c/a = 1,637$.

Es werden einige Bemerkungen über die scheinbaren Radien von Li , Mg , Ca , Sr , Ba , Al , La , Ce in unedlen Verbindungen gemacht.

Ferner wird die Gültigkeit des für die Typen des MgCu_2 , MgZn_2 und MgNi_2 abgeleiteten Radienquotienten $\sqrt{3}/\sqrt{2} = 1,23$ diskutiert.

Literaturhinweise.

1. F. Laves, Metallwirtsch. 15 (1936) 631ff.
2. H. Witte, Naturwiss. 25 (1937) 795.
3. H. Nowotny und A. Mohrnhelm, Z. Kristallogr. 100 (1939) 540.

4. W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig, 1934; W. Biltz und F. Weibke, Z. anorg. allgem. Chem. **223** (1935) 321.
5. H. J. Wallbaum, Z. Kristallogr. **103** (40) 147.
6. H. Nowotny, Naturwiss. **29** (1941) 654; G. E. R. Schulze, Z. Kristallogr. **104** (1942) 257.
7. F. Laves, Metallwirtsch. **15** (36) 634, speziell Anmerkung 11. Siehe auch Naturwiss. **27** (39) 71; sowie F. Laves und K. Löhberg, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Neue Folge **1**, Nr. 6 (1934) 59 und F. Laves und H. Witte, Metallwirtsch. **14** (1935) 645.
8. H. Nowotny, Z. Metallkunde **34** (1942) 247.
9. W. Fülling, K. Moeller, R. Vogel, Z. Metallkunde **34** (1942) 253.

Mineralogisches Institut der Universität, Göttingen, den 22. November 1942.

Eingegangen am 4. Dezember 1942.

Über die orientierte Verwachsung von Hydrochinon mit Glimmer.

Von J. Willems, Krefeld.

In einer früheren Mitteilung (1) wurde über die orientierte Verwachsung des trigonal-rhomboedrisch (C_{3i}^1) kristallisierenden α -Hydrochinons aus Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante auf den Carbonaten der Kalkspatreihe und Natriumnitrat berichtet. Auf Grund der bei den vorerwähnten Untersuchungen festgestellten Bedingungen für die Entstehung derartiger Verwachsungen war, wie unten näher ausgeführt wird, auch eine orientierte Verwachsung des α -Hydrochinons mit Glimmer zu erwarten. Weitere Versuche zeigten, daß in der Tat α -Hydrochinon bei der Kristallisation aus Lösungsmitteln der genannten Art, wie Benzol ($\epsilon = 2,28$) oder Chloroform ($\epsilon = 2,52$) auf der Spaltfläche (001) verschiedener Glimmer orientiert aufwächst.

Die Aufwachsung auf der Spaltfläche von Muskowit (Ostafrika), auf dem die Orientierung besonders gut erfolgt, zeigt Fig. 1. Die Aufwachsung vollzieht sich in 3 Stellungen mit der c -Achse [0001] von α -Hydro-

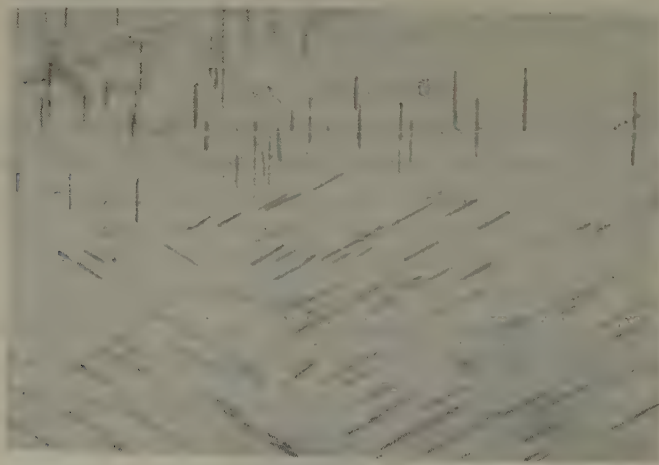


Fig. 1. Orientierte Aufwachsung von α -Hydrochinon auf (001) von Muskowit.
Vergr. 200 fach.

chinon parallel [100] und parallel den Kanten nach (110) des Glimmers. Der Parameter des Muskowits beträgt in der Richtung [100] 5,18 Å, in der Richtung [010] senkrecht dazu 9,02 Å. In den Richtungen [110] und $[1\bar{1}0]$ beträgt der Parameter 5,20 Å; in den dazu fast senkrechten Richtungen [130] und $[1\bar{3}0]$ ($\alpha = 89^\circ 44'$) beträgt der Parameter 8,96 Å. Innerhalb des bei den oben erwähnten orientierten Verwachsungen von α -Hydrochinon mit den Carbonaten der Kalkspatreihe festgestellten Toleranzbereiches (für die Verwachsung von α -Hydrochinon mit Kalkspat z. B. beträgt $\Delta_1 = 9,3\%$, $\Delta_2 = 12,9\%$) stimmen die diesen Glimmermaschen polymeren Maschen mit den Dimensionen $5,18 \times 36,08$ ($4 \times 9,02$) Å bzw. $5,20 \times 35,84$ ($4 \times 8,96$) Å mit der Masche $c \times a \times \sqrt{3}$ in (11 $\bar{2}0$) von α -Hydrochinon mit den Dimensionen $5,61 \times 38,2$ Å überein. Die Toleranzen betragen hier $\Delta_1 = 8,5\%$, $\Delta_2 = 5,8\%$ bzw. $\Delta_1 = 8\%$, $\Delta_2 = 6,7\%$. Die Maschenverhältnisse in den Verwachsungsebenen für die orientierte Verwachsung von α -Hydrochinon mit Muskowit zeigt Fig. 2. Die 3 Aufwach-

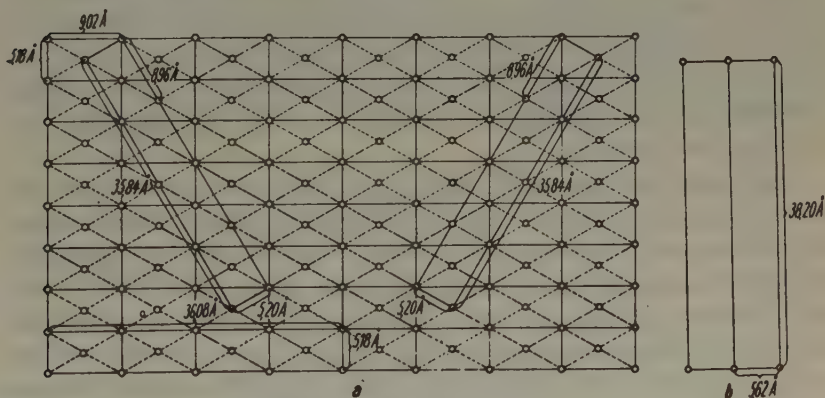


Fig. 2. Deutung der orientierten Aufwachsung von α -Hydrochinon auf (001) von Muskowit mittels der Struktur von a) (001) von Muskowit, b) (1120) von α -Hydrochinon.

sungsstellen des α -Hydrochinons finden sich zwar gelegentlich in beliebiger Verteilung, vorzugsweise treten sie aber in Bereichen in sich gleicher, zueinander um 60° gedrehter Orientierung auf. Damit entspricht diese Verwachsung der von Royer (2) beobachteten Aufwachsung von Ammoniumjodid auf Muskowit, die in 2 Aufwachungsstellungen, welche in 2 Bereichen in sich gleicher, zueinander aber spiegelbildlicher Orientierung auftreten, stattfindet. Die Bereiche gleicher Orientierung sind bei der Verwachsung von α -Hydrochinon mit Muskowit ebenso wie bei der Aufwach-

sung von Ammoniumjodid auf Glimmer durch Stufen voneinander trennt, wie sie durch mangelhafte Spaltung des Glimmers entstehen. Am anschaulichsten zeigt sich das Wesen dieser Aufwachsung, wenn man das α -Hydrochinon auf den beiden gegenüberliegenden Flächen einer Spaltkluft zur Aufwachsung bringt. Auch hier befinden sich die Hydrochinonkriställchen auf beiden Flächen in an sich gleicher Stellung, während die Stellung der Kriställchen auf einer Fläche sich von derjenigen auf der anderen um 60° unterscheidet¹⁾.

Ebenso wie bei der orientierten Verwachsung des α -Hydrochinons mit den Carbonaten der Kalkspatreihe und Natriumnitrat (1) dürfte auch im vorliegenden Fall eine Verknüpfung des Wirtsgitters mit dem Gastgitter durch eine Wasserstoffbrücke zwischen einem Sauerstoff des Hydrochinons und Sauerstoff des Gastgitters vorliegen. Stellt man sich mit H. Seifert (4) in dem von W. W. Jackson und J. West (5) gegebenen Strukturbild des Muskowits vor, daß die Spaltung zwischen den Schichtpaketen der SiO_4 -Tetraeder + Octaedergerüste an den K -Ebenen am wahrscheinlichsten in nicht idealer Weise so verläuft, daß die K -Ionen teils auf der einen, teils auf der anderen Seite an den Tetraederschichten haften bleiben, so stehen auf beiden Spaltflächen Sauerstoffatome der SiO_4 -Tetraeder in der obersten Gitterebene für eine Verknüpfung von Wirts- und Gastgitter durch eine H -Brücke zur Verfügung.

Die glatte orientierte Verwachsung des α -Hydrochinons mit Muskowit ist um so bemerkenswerter, als es Royer (6) nicht gelang, Bernsteinsäure mit Muskowit zur Verwachsung zu bringen, obwohl in (001) von Bernsteinsäure eine rechtwinklige Gittermasche mit den Dimensionen $5,06 \text{ \AA}$ und $8,90 \text{ \AA}$ vorliegt, die also mit den Dimensionen der Masche $a \times b$ in (001) des Muskowits sehr nahe übereinstimmt. Da Royer die Art des bei dem Versuch angewandten Lösungsmittels nicht angibt, wurde der Versuch mit Amyläther als Lösungsmittel von niedriger Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 3,08$) wiederholt. Auch hierbei konnte das Ergebnis von Royer nur bestätigt werden.

Das unterschiedliche Verhalten von Hydrochinon und Bernsteinsäure bei der Aufwachsung auf Muskowit entspricht vollkommen dem Verhalten

1) Auf die Erklärung des entsprechenden Verhaltens von NH_4J bei der orientierten Verwachsung mit Muskowit durch L. Royer (2), Ch. Mauguin (3) und H. Seifert (4) sei hier kurz hingewiesen. Die beiden Erstgenannten sehen in diesem Verhalten einen Beweis für das Vorhandensein von Gleitspiegelebenen im Muskowit der Stellung (010) statt Spiegelebenen, während nach H. Seifert, der diese Deutung ablehnt, die Erklärung in unterschiedlichen energetischen Verhältnissen in der 4-Schicht von Spaltfläche und Gegenspaltfläche zu suchen ist.

dieser beiden Verbindungen bei der Aufwachsung auf Calcit. Auch in diesem früher mitgeteilten Fall (1) tritt lediglich orientierte Verwachsung mit α -Hydrochinon, trotz Vorliegens der formal geometrischen Voraussetzung aber nicht mit Bernsteinsäure ein. A. a. O. wurde auf die Möglichkeit verwiesen, das unterschiedliche Verhalten der genannten beiden Verbindungen dadurch zu erklären, daß die Fähigkeit der Hydroxylverbindungen zur *H*-Brückenbildung von der Acidität dieser Verbindungen abhängt; die Acidität der Bernsteinsäure erscheint in diesem Fall zu hoch. In entsprechender Weise dürfte auch das negative Ergebnis der Versuche zur Erzielung einer orientierten Verwachsung von Bernsteinsäure mit Glimmer im Gegensatz zu dem entsprechenden Versuch mit Hydrochinon dadurch bedingt sein, daß die Acidität der Bernsteinsäure für eine Verknüpfung ihres Gitters mit dem Glimmergitter durch eine *H*-Brücke zu groß ist¹⁾.

Die Glimmer, Sprödglimmer und Chlorite besitzen bekanntlich in der Spaltfläche (001) Elementarmaschen von gleicher Form und eng beieinanderliegenden Dimensionen. Dementsprechend konnte Royer (2, 8, 9) die gleichen Salze wie z. B. Alkalihalogenide und -nitrate, die mit Muskowit orientiert verwachsen, auch mit den anderen Glimmern sowie Sprödglimmern und Chloriten zur orientierten Verwachsung bringen. Mit α -Hydrochinon gelang die orientierte Aufwachsung aber außer auf Muskowit nur noch auf

Margarit (Massachusetts)
Lepidolit (Elba) und
Zinnwaldit (Zinnwald),

nicht hingegen auf

Biotit (Ontario)
Phlogopit (Kanada)
Chloritoid (Kossoi Brod)
Pennin (Zermatt) und
Klinochlor (Chester Co. Pa.).

Bemerkenswert ist, daß die Verwachsung mit Muskowit überragend leichter gelingt als mit anderen verwachsenden Glimmern. In Anbetracht

1) Nach A. Neuhaus (7) liegt der Grund für den negativen Verlauf der Aufwachsungsversuche mit Bernsteinsäure auf Glimmer in der röntgenographisch gesicherten Doppelmolekülbildung infolge von Dipolassoziation, die »die für eine Verwachsung geeigneten Dipolkräfte bereits verbraucht hat«. Neuhaus vermutet, daß auch aus anderen Lösungsmitteln keine Verwachsung eintreten würde, da diese Lösungsmittel bei Verhinderung der Assoziation vermutlich das Gitter grundlegend verändern und damit die »affine Netzebenen« vernichten würden.

der sehr wenig verschiedenen Gitterdimensionen sämtlicher vorgenannten Mineralien dürfte das unterschiedliche Ergebnis der Verwachsungsversuche auf die verschiedene chemische Zusammensetzung dieser Mineralien zurückzuführen sein. Im Gang befindliche weitere systematische Untersuchungen über das Verhalten organischer Verbindungen bei der Aufwachsung auf Silikaten mit glimmerartigen Blattstrukturen sollen der Klärung dieser Frage dienen.

Herrn Hans Goecke, Krefeld, bin ich für die Anfertigung der Mikrofotografie zu großem Dank verpflichtet.

Schriftenverzeichnis.

1. J. Willems, Z. Kristallogr. (A) **105** (1943) 53—68.
2. L. Royer, Bull. Soc. franç. Mineral. **51** (1928) 7—159.
3. Ch. Mauguin, Bull. Soc. franç. Mineral. **51** (1928) 285—332.
4. H. Seifert, Fortschr. Mineral. Kristallogr. Petrogr. **20** (1936) 435—436.
5. W. W. Jackson und J. West, Z. Kristallogr. (A) **76** (1930) 211—227.
6. L. Royer, C. R. Acad. Sci. Paris **198** (1934) 949—951.
7. A. Neuhaus, Angew. Chem. **54** (1941) 531.
8. L. Royer, C. R. Acad. Sci. Paris **194** (1932) 620—621.
9. L. Royer, C. R. Acad. Sci. Paris **194** (1932) 552—554.

Eingegangen am 24. November 1942.

Über die orientierte Aufwachsung von Urotropin auf Gips.

Ein Beitrag zur Kenntnis der für die orientierte Aufwachsung von Kristallen organischer Stoffe maßgebenden Kräfte.

Von J. Willems, Krefeld.

I.

Bei seinen systematischen Untersuchungen über die orientierte Aufwachsung organischer Verbindungen stellte L. Royer (1) fest, daß unter den von ihm geprüften Verbindungen dieser Art nur diejenigen orientiert verwachsen, »die in Lösung Ionenbildung zeigen«. Die daraus von L. Royer und Friedel (1) gezogene Schlußfolgerung, daß nur Ionengitter derartig verwachsen können, wurde bereits von H. Seifert (2) unter Hinweis darauf abgelehnt, daß diese Auffassung den derzeitigen Erkenntnissen über die Natur der Gitterkräfte nicht gerecht wird. In neuester Zeit kommt A. Neuhaus (3) auf Grund einer Sichtung des vorliegenden Versuchsmaterials zu dem Ergebnis, daß Trägerkristall und aufwachsende Komponente »Vertreter wohl aller Bindungstypen sein und auch wechselseitig durchaus verschiedene Bindungsart aufweisen können«, Voraussetzung für eine orientierte Verwachsung ist aber, daß »die Bindungsart beider Gitter genügend verwandt ist«.

Bemerkenswert bleibt doch, daß sämtliche bisher bekannt gewordenen orientiert aufwachsenden organischen Verbindungen, wie z. B. die Phenole, Ionenbildner im Sinne von Royer sind. Alle Verwachsungsversuche mit anderen organischen Verbindungen blieben auch in den Fällen, in denen die formal geometrischen Voraussetzungen in hohem Maße erfüllt sind, erfolglos; z. B. gelang es L. Royer (1) bzw. Sloat und Menzies (4) weder Urotropin (Hexamethylentetramin), Naphthalin und *p*-Dichlorbenzol noch Kampfer zur orientierten Verwachsung zu bringen.

II.

Bereits 1914 vertrat F. Haber (5) die Ansicht, daß die für den Zusammenhalt und Aufbau eines Kristallgitters maßgebenden Kräfte als »chemische Valenzen« aufzufassen sind und daß diese an der Oberfläche

eines Kristalls gerichtet frei in den Raum ausstrahlen. Danach ist die Ursache für das Kristallwachstum in der Absättigung derartiger Affinitäten zu suchen; J. Langmuir (6, 7), der die Vorstellungen von Haber verfeinerte, betont, daß die Kristallisation als »typisch chemischer Vorgang« zu betrachten ist. Für die Kristalle organischer Verbindungen hat dann P. Pfeiffer (8) den Gedanken ausgesprochen, daß die »zwischen den einzelnen Molekülen wirksamen Gitterkräfte ihrem Wesen nach identisch mit denjenigen Kräften sind, die als sogenannte Nebenvalenzkräfte in den organischen Molekülverbindungen die Komponenten aneinander ketten«.

Die Auffassung der Kristallisation als »typisch chemischen Vorgang« spricht entschieden dagegen, daß sich der Kreis der orientiert verwachsenen organischen Verbindungen entsprechend dem bisherigen experimentellen Befund auf Ionenbildner im Sinne Royers beschränkt. Hält man sich vor Augen, daß die orientierte Verwachsung eines Kristalls als lokales Fortwachsen des Trägerkristalls »mit anderen Mitteln«, nämlich mit den Bausteinen des Gastkristalls aufgefaßt werden kann, so stellt die Erkenntnis der chemischen Natur des Wachstumsvorganges der Kristalle für die orientierte Verwachsung organischer Verbindungen ohne weiteres den Anschluß an die Chemie der organischen Molekülverbindungen her. Es erscheinen grundsätzlich sämtliche aus der Chemie der organischen Molekülverbindungen bekannt gewordenen zwischenmolekularen Kräfte auch für die Verknüpfung der Kristallgitter bei orientierten Verwachsungen unter Beteiligung organischer Verbindungen geeignet. Voraussetzung für die orientierte Verwachsung ist eine hinreichende gegenseitige Bindungsfähigkeit beider Komponenten.

Danach sind also die Typen der organischen Molekülverbindungen als Modelle für die Kontaktschichten zwischen Wirts- und Gastgitter von orientierten Aufwachsungen der Kristalle organischer Natur anzusehen. Auf die Bedeutung des unter Bildung einer H -Brücke zwischen zwei Sauerstoffatomen entstehenden Typs organischer Molekülverbindungen als Modell für die Kontaktschicht der orientierten Verwachsungen von Phenolen mit den Carbonaten der Kalkspatreihe konnte der Verfasser bereits früher hinweisen (9).

Einige Gesichtspunkte, die für die Wahl der Verwachsungspartner an Hand der Ergebnisse der Chemie der organischen Molekülverbindungen von grundsätzlicher Bedeutung sind, seien hier noch kurz aufgezeigt. Da eine orientierte Verwachsung nur dann auftreten kann, wenn die beiden Partner eine hinreichende Analogie der Gitterstruktur aufweisen, ist der Kreis der als Verwachsungspartner für eine bestimmte organische Verbindung in Frage kommenden Verbindungen je nach dem im einzelnen Fall

erforderlichen Maß dieser Analogie (Toleranz) mehr oder weniger stark eingeschränkt gegenüber dem Kreis der Stoffe, die zur Bildung von Molekülverbindungen mit der gleichen Verbindung geeignet sind. Hinzu kommt, daß die für die Verwachsung in Betracht kommenden Flächen des Wirtskristalls in dem für die Verwachsung geeigneten »frischen« Zustand als Wachstums- oder Spaltfläche zugänglich sein müssen. Als weitere experimentelle Vorbedingungen seien nur z. B. noch die Löslichkeitsverhältnisse bzw. das Sublimationsvermögen der zur Verwachsung zu bringenden Stoffe genannt.

III.

Die an die Chemie der organischen Molekülverbindungen anknüpfende Deutung der für die orientierte Verwachsung organischer Verbindungen maßgebenden Kräfte eröffnet die Aussicht, auf Grund einer Durchmusterung der bekannten Typen organischer Molekülverbindungen auch für diejenigen organischen Verbindungen geeignete Verwachsungspartner zu finden, die mit den bisher herangezogenen Verwachsungspartnern trotz des Vorliegens der formal geometrischen Voraussetzungen nicht zu Verwachsungen zu bringen waren.

Besonders aussichtsreich für derartige Versuche erscheint unter den oben erwähnten organischen Stoffen das Urotropin (Fig. 1), das sich durch Bildung einer Fülle von Molekülverbindungen auszeichnet.

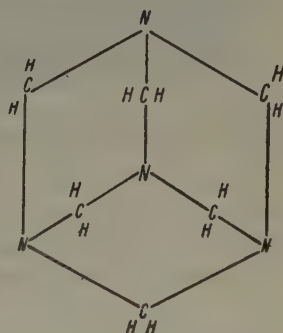


Fig. 1. Urotropin (Hexamethylenetetramin).

Während das vorliegende Untersuchungsmaterial über die Molekülverbindung des Urotropins keine Schlüsse auf die Eignung der von Royer bei seinen negativ verlaufenen Versuchen als Trägerkristall angewandten Stoffe (*KJ* und Glimmer) ermöglicht, ließ eine Prüfung der bekannt gewordenen Molekülverbindungen des Urotropins die Wahl auf Gips als Verwachsungspartner fallen. Urotropin bildet mit einer Reihe von Metallsulfaten Molekülverbindungen der allgemeinen Formel: $MeSO_4 \cdot nH_2O \cdot \text{Urotropin}$ (10), die also ebenso wie Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) Wasser enthalten. Hinzu kommt noch, daß das Kristallgitter von Gips in der außerordentlich leicht und gut zu erhaltenden Spaltfläche (010) mit dem Gitter des Urotropins in den Rhombendodekaederflächen (110) nach einer Dimension praktisch übereinstimmt. Schließlich ist Gips in den für derartige Versuche besonders geeigneten organischen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich. Danach sollte Gips ein geradezu idealer Verwachsungspartner für Urotropin sein.

IV.

In der Tat ist Urotropin aus einer Lösung in Benzol mit der Rhombendodekaederfläche leicht auf der Spaltfläche (010) von Gips zur Aufwachsung zu bringen (vgl. Fig. 2).

Die Kanten der Urotropinkristalle sind nicht so scharf entwickelt, daß die angestellten Messungen sehr genau waren; diese erschienen

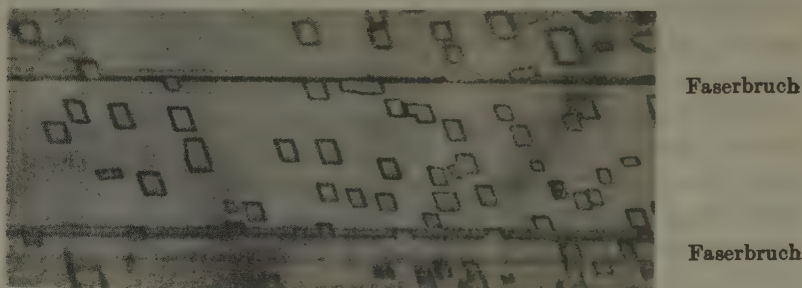


Fig. 2. Orientierte Aufwachsung von Urotropin auf (010) von Gips. — Vergr. 200 fach.

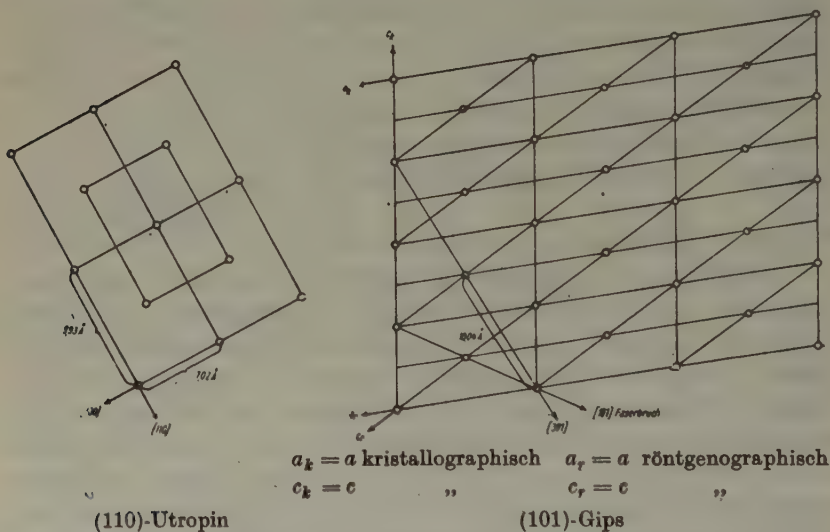


Fig. 3. Deutung der orientierten Aufwachsung von Urotropin auf (010) von Gips mittels der Struktur von (110) von Urotropin und (101) von Gips.

jedoch bei weitem ausreichend, um das folgende Verwachsungsgesetz sicher zu stellen:

$$(110)_U // (010)_G; \quad [110]_U // [301]_G.$$

Die Gitterverhältnisse in den Verwachsungsflächen zeigt Fig. 3. Der Parameter von Gips in [301] beträgt 10,04 Å, derjenige des Urotropin in [110] 9,93 Å. In den erwähnten Richtungen stimmen die Parameter also nahezu vollkommen überein.

Wie Fig. 3 zeigt, liegt eine einfache zweidimensionale Struktur analogie nicht vor, ebenso im wiedergegebenen sowie unmittelbar angrenzenden Gitterbereich keine »polymere« Analogie dieser Art. Die Prüfung auf zweidimensionale Struktur analogie in einem noch größeren Gitterbereich dürfte sich erübrigen, da man einer derartigen Analogie für die Entstehung einer solchen Verwachsung keine Bedeutung beimessen wird. Danach dürfte die orientierte Verwachsung von Urotropin mit Gips zum Typ der Verwachsungen dieser Art auf Grund einer nur eindimensionalen Struktur analogie gehören, für den auf dem Gebiet der orientiert verwachsenden heteropolaren Kristalle bereits eine Reihe von Beispielen beigebracht wurde (11—14).

V.

Nach den Untersuchungen von R. I. W. Le Fèvre und I. Rayen (15) sowie O. Fruhwirth (16) ist Urotropin unpolar. Die orientierte Verwachsung von Urotropin mit Gips zeigt also in Übereinstimmung mit den obigen Darlegungen über die Natur der für eine derartige Verwachsung maßgebenden Kräfte, daß zu deren Bildung ebenso wie bekanntlich zur Bildung organischer Molekülverbindungen auch unpolare Moleküle befähigt sind.

Die Natur der die Moleküle des Urotropingitters zusammenhaltenden Kräfte wurde von H. G. Grimm, R. Brill und C. H. Cl. Peters (17) nach der von diesen Autoren verfeinerten Methode der »Fourieranalyse des Kristallgitters« untersucht. Hierbei ergab sich, daß entgegen den ursprünglichen Erwartungen die Moleküle im Urotropinkristall nicht nur durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten werden, es gehen vielmehr pro Molekül 12 homöopolaren Bindungen entsprechende Elektronenbrücken von Molekül zu Molekül. Diese Brücken sind nach den genannten Autoren ein Ausdruck dafür, »was die Chemiker Restaffinitäten« zu nennen pflegen und hängen damit zusammen, daß Urotropin mit einer außerordentlich großen Zahl von Stoffen Molekülverbindungen zu bilden vermag.

Danach dürfte auch bei der orientierten Verwachsung des Urotropins mit Gips eine Verknüpfung des Urotropinmoleküls sowohl durch van der Waalssche Kräfte als auch durch homöopolare Bindungen der vorerwähnten Art, sei es mit den Ionen des Kalziumsulfats, sei es mit den Molekülen des Wassers, stattfinden. Für die letztere Verknüpfungsmöglich-

keit ist bemerkenswert, daß Urotropin mit Wasser ein Hydrat der Zusammensetzung Urotropin $\cdot 6 H_2O$ bildet.

Herrn H. Goecke, Krefeld, bin ich für die Mikroaufnahme, Herrn Professor Dr. A. Neuhaus, Darmstadt, für Auskünfte in kristallographischen Fragen dankbar.

Schriftenverzeichnis.

1. L. Royer, C. R. Acad. Sci. Paris **196** (1933) 282—284. Mit: Remarque au sujet de la note précédente (G. Friedel) S. 284—285.
2. H. Seifert, Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. **20** (1936) 428.
3. A. Neuhaus, Angew. Chem. **54** (1941) 529ff.
4. C. A. Sloat und A. W. C. Menzies, J. phys. Chem. **36** (1931) 2005—2021.
5. F. Haber, Z. Elektrochem. **20** (1914) 521.
6. I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 2221.
7. I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 1848.
8. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., 385, Stuttgart 1927.
9. J. Willems, Z. Kristallogr. (A) **105** (1943) 53—68.
10. Beilstein, Handb. org. Chemie, Bd. I (Berlin 1918), 583 und Ergänzungsband I (Berlin 1928) 308.
11. K. Spangenberg und A. Neuhaus, Chemie der Erde **5** (1930) 437.
12. H. Seifert, Fortschr. Mineral. Kristallogr., Petrogr. **20** (1936) 324.
13. W. Heintze, Z. Kristallogr. (A) **97** (1937) 244—251.
14. L. Royer, C. R. Acad. Sci. Paris **205** (1937) 1418—1420.
15. R. I. W. Le Fèvre und I. Rayen, J. chem. Soc. London **1938**, 1921—1925.
16. O. Fruhwirth, Monatsh. Chem. **70** (1937) 157—167.
17. H. G. Grimm, R. Brill und C. H. Cl. Peters, Ann. Physik (5) **34** (1939) 393.

Eingegangen am 30. November 1942.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Über die orientierte Aufwachsung von Hydrochinon auf Schwerspat und Cölestin.

Von J. Willems, Krefeld.

In früheren Mitteilungen wurde über die orientierte Aufwachsung des trigonal rhomboedrisch (C_{3i}) kristallisierenden α -Hydrochinons aus Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante auf den Carbonaten der Kalkspatreihe, $NaNO_3$ und Glimmer (1, 2) berichtet.

Die Voraussetzungen für eine derartige Verwachsung erscheinen auch zwischen α -Hydrochinon und Schwerspat sowie Cölestin gegeben. Der Parameter des α -Hydrochinons in der Richtung c [0001] beträgt 5,62 Å, denjenige von Schwerspat und Cölestin in der Richtung [010] 5,44 Å bzw. 5,36 Å. Die Parameterdifferenz (Toleranz) zwischen α -Hydrochinon und Schwerspat bzw. Cölestin beträgt in den genannten Richtungen also nur 3,3% bzw. 4,8%. Diese Struktur analogie wird man nach den neueren Ergebnissen über orientierte Verwachsungen auf Grund eindimensionaler Struktur analogie (3—8) als hinreichende formal-geometrische Voraussetzung für eine orientierte Verwachsung zwischen α -Hydrochinon und Schwerspat sowie Cölestin ansehen dürfen, so daß sich eine Prüfung auf das Vorliegen einer zweidimensionalen Struktur analogie erübrigt.

Bei der orientierten Verwachsung von α -Hydrochinon mit den Carbonaten der Kalkspatreihe, $NaNO_3$ und Glimmer dürfte, wie a. a. O. dargelegt wurde, das Kristallgitter des α -Hydrochinons mit dem Gitter der Trägerkristalle durch eine Wasserstoffbrücke zwischen einem Sauerstoff des Hydrochinons und einem Sauerstoff des Trägergitters, d. h. des CO_3 , NO_3 - bzw. SiO_4 -Anions verknüpft sein. Eine derartige Verknüpfung erscheint auch zwischen α -Hydrochinon und dem SO_4 -Anion von Schwerspat und Cölestin möglich.

Die danach zu erwartende orientierte Verwachsung von α -Hydrochinon auf der Spaltfläche (001) von Baryt und Cölestin ist in der Tat leicht zu erhalten; aus einer Lösung von Hydrochinon in Benzol, aus dem, wie früher gezeigt wurde (1), das Hydrochinon in der α -Form anfällt, scheiden sich nach c [0001] nadelig ausgebildete Hydrochinonkriställchen parallel [010] der Spaltfläche [001] von Baryt und Cölestin ab.

Die Orientierung bei dieser Aufwachsung ist von bemerkenswerter Güte. Für die photographische Wiedergabe ist die Aufwachsung jedoch schlecht geeignet.

Schriftenverzeichnis.

1. J. Willems, Z. Kristallogr. (A) 105 (1943) 53—68.
2. J. Willems, Z. Kristallogr. (A) 105 (1943) 144—148.
3. Spangenberg, K. und Neuhaus, A., Chemie der Erde 5 (1930) 437.
4. H. Seifert, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 20 (1936) 324.

5. H. Seifert, Z. Kristallogr. (A) **96** (1937) 111.
6. W. Heintze, Z. Kristallogr. (A) **97** (1937) 244—251.
7. L. Royer, C. R. Acad. Sci. Paris **205** (1937) 1418—1420.
8. J. Willems, Z. Kristallogr. (A) **105** (1943) 149—154.

Eingegangen am 30. November 1942.

Das Raumgitter von Codein und β -Methyl-Morphimetin.

Von L. Castelliz und F. Halla, Wien.

Über Anregung von Herrn Faltis-Wien haben wir die Untersuchung der beiden Stoffe unternommen.

Die von uns erhaltenen Daten sind in der nachstehenden Tabelle vereinigt.

Kristallographische und röntgenographische Daten für Codein und β -Methyl-Morphimetin.

Kristallklasse	Codein	β -Methyl-Morphimetin
	rhombisch-bisphenoidisch	desgleichen
kristallogr. Achsenverhältnis		
$a : b : c$ nach der Literatur	0,9298 : 1 : 0,5087	0,5832 : 1 : 0,9560 ¹⁾
dasselbe, von uns bestimmt	—	0,558 : 1 : 1,746 (4 \times 0,4365)
röntgenogr. Achsenverhältnis	vom kristallographischen übernommen	0,570 : 1 : 0,436
Kanten des Elementarkörpers in Å		
a	27,70	16,88
b	29,80	29,60
c	7,59	12,90
Volum des Elementarkörpers	6260 Å ³	6440 Å ³
Dichte bei 20° C (Schwebemethode)	1,306 ₈	1,303 ₄
Molekulargewicht	313	299
Inhalt des Elementarkörpers n	16	16 (\sim 17)
Auslöschungen	($h00$), ($0k0$) wenn h, k = ungerade	desgleichen
Raumgruppe	$V^3 - P 2_1 2_1 2$	desgleichen
die Molekelschwerpunkte besetzen	4 allgemeine vierzählige Punktlagen	desgleichen

1) Tannhäuser in Pschorr, Roth und Tannhäuser, Ber. Dtsch. chem. Ges. **89** (1906) 19.

Bei β -Methyl-Morphimetin ist der Literaturwert des kristallographischen Achsenverhältnisses mit dem röntgenographischen nicht verträglich; letzterer stimmt aber gut mit dem von uns aus den Flächenwinkeln

$$(001):(011) = 60^\circ 12' \pm 7' \text{ und } (110):(110) = 60^\circ 38' \pm 2'$$

ermittelten Verhältnis überein. Für den von uns vermessenen Winkel $(001):(111) = 60^\circ 20'$ berechnet sich daraus $60^\circ 50'$, während der Literaturwert des Achsenverhältnisses, stark abweichend, $62^\circ 13'$ ergibt, also fehlerhaft ist. An Flächen beobachteten wir bei β -Methyl-Morphimetin (010) , (001) , (111) , (111) und $\{110\}$.

Die Gegenüberstellung der Abmessungen beider Zellen

Codein	Methyl-Morphimetin
$b = 29,80$	$b = 29,60$
$a = 13,85$	$c = 12,90$
$c = 7,59$	$a = 8,44$

scheint darauf hinzudeuten, daß die eine Zelle aus der anderen dadurch hervorgeht, daß man letztere entzweischneidet und die Hälften in anderer Richtung übereinanderlegt.

Die Packung der Molekeln in den Zellen ist relativ locker. Daher ermöglicht eine Gegenüberstellung der Zellabmessungen mit den aus der Strukturformel und den üblichen Atomabständen gewonnenen Abschätzungen der Molekeldimensionen keine Entscheidung zwischen der Formel von Robinson-Schöpfer für das Morphin und seine Abkömmlinge und andern etwa in Betracht kommenden Formulierungen wie etwa der älteren Formel von L. Knorr.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Röntgenabteilung.

Wien, im Dezember 1942.

Eingegangen am 6. Januar 1943.

Bücherbesprechungen.

P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallehemie. 3., vollständig umgearbeitete Auflage 1942. Berlin: Gebr. Borntraeger. Preis 24,— RM.

Zur Charakterisierung der Voraussetzung dieses Werkes sei an folgendes Paradoxon aus der Geschichte der Kristallkunde erinnert: Die Physik hat das Wesen der Kristalle als dreidimensional periodischer Atomanordnungen erwiesen. Wäre das die erste kristallkundliche Entdeckung und Erfahrung gewesen, so wäre mit ihr zwangsläufig auch das Rationalitätsgesetz entdeckt worden. In Wirklichkeit aber wurde dieses die ganze Entwicklung der Kristallographie bedingende Grundgesetz auf rein morphologisch-phänomenologischem Wege gefunden und zwar zu einer Zeit, in der die Meßgenauigkeit noch nicht so groß war, um die das Gesetz verhüllenden Kristallfehler zu bemerken. Die physikalische Methode zeigte sich also hier der anderen überlegen, und es ist verständlich, daß in der Folgezeit der Laueschen Entdeckung eine gewisse Überschätzung der kristallphysikalischen Methoden überhand nahm, und eine morphologisch-phänomenologische Betrachtung der Kristalle in den Hintergrund trat.

Das Buch von Niggli ist eigentlich eine lebendige Verteidigung für die These der Gleichberechtigung aller Forschungswege und wendet sich mit allem Nachdruck gegen eine Aufteilung der Mineralogie in Teilstücke der Physik und der Chemie. Ja der Verf. sieht in einer mathematisch behandelten Morphologie, die nicht im Dienste einer anderen Disziplin steht, sondern als selbständige Methode arbeitet, die Forschungsrichtung, in der sich die Synthese der Ergebnisse aus den einzelnen Teilgebieten vollzieht, und zwar als ureigenste Domäne des eine eigene Wissenschaft aufbauenden Mineralogen.

Mit der Hervorhebung dieses Standpunktes wird es klar, daß die beiden früheren Auflagen des Nigglishen Mineralogiebuches ganz andere Tendenzen verfolgten und die vorliegende Ausgabe ein völlig andersgeartetes Buch geworden ist. Die Aufgabe der ersten Auflage war die Angleichung der Mineralogie an die damals neue Strukturlehre. Diese Aufgabe, die heute erfüllt ist, wird schon in der 2. Auflage merklich durch das morphologische Prinzip eingeschränkt, das in diesem dritten Buche nun zum leitenden Gedanken erhoben wird. Das Buch nennt sich »Lehrbuch«. Jedoch ist das nicht in dem üblichen Sinne zu verstehen, wie es in mustergültiger Weise z. B. für das Ramdohrsche Buch gilt, oder wie es die 2. Auflage des Nigglishen Buches in viel höherem Maße als die vorliegende war. Hier bedeutet »Lehrbuch« ein »Wegweiserbuch«, weniger für den Studierenden geschrieben, der dafür meistens noch nicht die nötige Reife besitzen dürfte, als für den »Lehrenden« und »Forschenden«, der nach neuen Methoden des Forschens und Darstellens sucht, den Stoff aber schon beherrscht. Das Buch ist eigentlich eine Sammlung von Originalabhandlungen über die gegenseitigen Beziehungen zwischen physikalischen und morphologischen Erkenntnissen, wie sie der Verfasser mit seinen Mitarbeitern seit Jahren treibt.

Es ist nicht möglich in einem kurzen Referat die Fülle von mathematisch gründlich unterbauten Ideen mitzuteilen, die in diesem Werke verschwenderisch ausgestreut sind, allerdings auch in einer nicht immer ganz leicht verständlichen Sprache. Die einzelnen Kapitel behandeln:

Kap. 1 die Morphologie der freigewachsenen, eigengestaltigen Kristalle, deren Eigenschaften, die 32 Klassen und das Rationalitätsgesetz, auf die Grundannahme der Raumgitterstruktur und die Lehre der Punktsymmetriegruppen zurückgeführt werden.

Kap. 2 enthält eine stereochemisch gegründete Kristallstrukturlehre, d. h. die Untersuchung der Zusammenhänge von molekularen Teilchenverbänden mit den kristallinen Konfigurationen der ins Unendliche fortgesetzten Verbände der ersten Art.

Kap. 3 behandelt die physikalischen Erscheinungen des Wachstums, der Verformung und der Zerstörung von Kristallen als Korrespondenzprinzip zwischen phänomenologischer und struktureller Kristallkunde.

Kap. 4 behandelt Grundbegriffe, in Sonderheit die Charakterisierung einer »Kristallart« auf phänomenologischem und physikalisch morphologischem Wege.

Den beiden folgenden Kapiteln des zweiten Bandes, Kristallphysik und Kristallchemie kann man nur das möglichst baldige Erscheinen wünschen, um die Bedeutung des ganzen Werkes übersehen und auswerten zu können.

Mancher mag bedauern, »daß eigentliche Literaturzitate in Rücksicht auf die gesamte Anlage des Buches nicht in Betracht kommen« und nur einige fundamentale Werke und wichtigste Zeitschriften am Ende des Werkes genannt werden sollen, doch entspricht das wohl dem Charakter des Buches als »Lehrbuch«.

Vieles, was in diesem Buche ausgeführt wird, ist in kürzerer, program-matischer Form enthalten in zwei Aufsätzen des Verfassers: »Der Kristall«, Festrede des Rektors Niggli, geh. an der 108. Stiftungsfeier der Universität Zürich. Art. Inst. Orell Füßli A.-G. Zürich 1941.

»Von der Symmetrie und den Baugesetzen der Kristalle«, 4. Heft der Zeitschrift »Die Gestalt«, Verl. dieser Zeitschrift.

Eine vergleichende Wertung der beiden Lehrbücher Niggli's und Ram-dohrs ist vollständig gegenstandslos. Beide sind Spitzenleistungen deutschen Forschergeistes aber mit vollkommen verschiedenen Zielen.

Die Ausstattung des Buches hinsichtlich Druck und Papier ist aus-gezeichnet. Steinmetz.

P. Ramdohr, **Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie.** 12. Auflage, 1942. Stuttgart: F. Enke Verlag. 660 S., 606 Abb. u. Tab. Brosch. 34,— RM., Leinen 36,80 RM.

Im Allgemeinen Teil zeigt diese neue Auflage des bekannten Lehrbuches keine wesentlichen Änderungen. Ergänzt wurde dieser Teil durch ein Kapitel über Schaumschwimmaufbereitung und über technische Mineralogie. Der spezielle Teil bringt die Neuordnung der beschriebenen Mineralien in Par-allele zu den gleichzeitig entstandenen »Mineralogischen Tabellen« von H. Strunz, wenn auch kleinere Abweichungen in der Mineralaufzählung in

Abhängigkeit der verschiedenen Zwecke eines Lehrbuches und einer systematischen Tabelle bestehen. Ebenso ist die Formelschreibung die gleiche wie in den Tabellen, auf deren Besprechung zur Vermeidung von Wiederholungen hier hingewiesen sei. Die große Mühe, die der Verf. auf die Ergänzung und Vervollständigung des Lehrbuches aufgewandt hat, geht aus seiner Vorwortsbemerkung hervor, daß Tausende von Einzelangaben berichtigt wurden.

Über den Wert dieses Buches kann nichts Neues mehr gesagt werden, dazu ist dies in der äußeren Form noch an das Buch des früheren Verfassers erinnernde, längst aber völlig selbständig gewordene Werk Ramdohrs zu gut eingeführt. Bietet es doch in seiner klaren Form den gesamten Stoff der Mineralogie dem Studierenden dar, ohne zu weitläufig zu werden, und enthält es andererseits doch Einzelheiten genug, um auch dem Lehrer zur rascheren oder eingehenderen Orientierung zu dienen. Es ist nicht nur für den Fachmineralogen oder Bergmann geschrieben, auch dem Chemiker und Naturwissenschaftler im weiteren Sinne ist es aufs Beste zu empfehlen, da durch die nach Ionengrößen, Komplexgraden und Strukturverhältnissen durchgeführte Systematik, ferner durch die den einzelnen Gruppen vorangeschickten Tabellen und allgemein orientierenden Bemerkungen der Leser vieles von allgemeiner Kristallchemie neben der mineralogischen Systematik erfährt. Ein Wunsch sei noch ausgesprochen: Könnte nicht in einer kommenden Auflage ein etwas ausführlicherer Absatz über die Bildungsbedingungen der ozeanischen Salzlagerstätten und ihre Metamorphose aufgenommen werden?

Die gute Ausstattung durch den Verlag verdient alle Anerkennung.
Steinmetz.

Partiell-isomorphe Systeme.

Von A. Neuhaus, Darmstadt.

Inhaltsverzeichnis.

A. Einführung	162
I. Dilute Mischsysteme nicht isomorpher Substanzen im Schrifttum	162
II. Drei grundlegende Beispiele	165
a) Eisensalmiakmischgruppe (Hahnsche Mischsysteme)	165
b) Systeme Phthalsäure-Methylrot, Methylenblau	168
c) System Kaliumsulfat-Kristallponceau	171
d) Folgerungen, Definitionen	172
B. Neue Untersuchungen und Ergebnisse	173
I. Neue Mischsysteme	173
a) Mekonsäure-Anthrachinongruppe	174
1. Mekonsäure-Alizarin	174
2. Chemische Variation des Alizarins (Toleranz, Variationsbreite der partiell-isomorphen Mischbarkeit)	175
3. Folgerungen	179
b) Mekonsäure-Azobenzolgruppe	182
c) Phthalsäure als Trägerkristall für Azobenzolabkömmlinge	186
d) Partiell-isomorphes Mischsystem Mekonsäure-Methylenblau	187
II. Orientierte Verwachsungen partiell-isomorpher Kristallarten	187
a) Orientierte Abscheidungen auf (100)-Mekonsäure	187
b) Orientierte Aufwachsungen auf (010)-Phthalsäure	189
c) Folgerungen	190
III. Kristallkundliche Untersuchungen	190
a) Untersuchung einzelner Komponenten der partiell-isomorphen Systeme	190
1. Mekonsäure-Trihydrat	190
2. Phthalsäure	192
3. Alizarin	193
4. Purpurin	194
5. 1,8-Dioxyanthrachinon	196
6. <i>p</i> -Amino, <i>m</i> , <i>o'</i> -Methylazobenzol	197
7. Sonstige Bestimmungen	197
b) Zur Kristallographie der Mischsysteme	198
1. Darstellung	198
2. Fremdstoffeinbau und Tracht	199
IV. Abwandlungen des Trägerkristalls — Verknüpfende Kräfte	203
a) Bisheriges Untersuchungsgut	203
b) Kaliumsulfat	205

c) Mekonsäure, Phthalsäure	205
d) Verknüpfende Kräfte	207
V. Struktur partiell-isomorpher Systeme	209
a) Natur und Verteilung der Gastkomponenten im Träger	209
b) Mechanismus des Fremdstoffeinbaus — Definitionen	212
C. Zusammenfassung	215

A. Einführung.

I. Dilute Mischsysteme nicht-isomorpher Substanzen im Schrifttum.

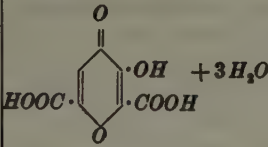
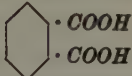
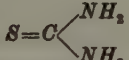
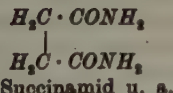
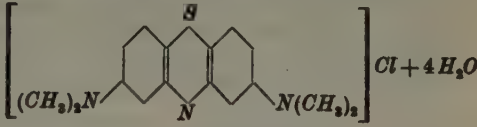
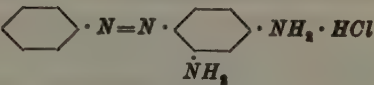

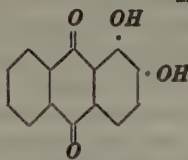
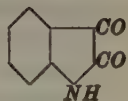
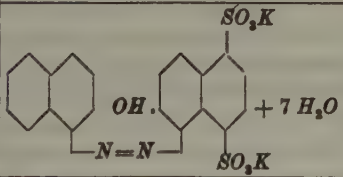
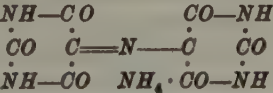
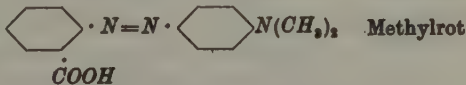
a) Im Jahre 1854 machte Senarmont (1, desgl. Tab. I) bekannt, daß aus einer Strontiumnitrat und Blauholzfarbstoff enthaltenden, geeignet temperierten wäßrigen Lösung intensiv rot gefärbte Kristalle des monoklinen $Sr(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ ausfallen. Aus diesen Kristallen hergestellte Parallelschnitte zeigten kräftigen Pleochroismus: rot — violett. Ändert man die Temperatur geeignet, so daß das wasserfreie, kubische $Sr(NO_3)_2$ stabil wird, so fällt dieses aus der gleichen Mischung stets völlig farblos aus. Einige wenige andere Farbstoffe, z. B. Fernambukfarbstoff, Orseillefarbstoff u. a. sollen in gleicher Weise befähigt sein mit Strontiumnitrat-Tetrahydrat zusammen zu kristallisieren, wie Blauholzfarbstoff. — Dies war das magere Ergebnis einer Unzahl von Mischkristallisationen anorganischer Substanzen mit natürlichen und künstlichen organischen Farbstoffen. Dennoch waren diese Versuche von grundlegender Bedeutung. Diese liegt einerseits in der erstmaligen Erzeugung von künstlichem Pleochroismus, zum anderen in der Entdeckung eines neuen Mischsystemtyps, den wir kurz als »dilute«, d. h. mikroskopisch homogen erscheinende, Mischung nicht-isomorpher Substanzen bezeichnen wollen. Weiter wollen wir das mengenmäßig stark überwiegende und kristallographisch in seinen Eigenschaften anscheinend unveränderte $Sr(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ allgemein als Träger- bzw. Wirtkristall und die mengenmäßig stark zurücktretende, in den Wirtkristall hineinschlüpfende, zweite Komponente als Gast- bzw. Fremdschubstanz bezeichnen.

b) Nach von Seherr-Thoß (2) soll das tetragonal kristallisierende Ammonphosphat Hämatoxylin durch Mischkristallisation dilut in sein Kristallgitter einzubauen vermögen; Pleochroismus: parallel c = gelb, senkrecht c = rot. Entsprechendes gilt nach Kny (3) für das Substanzpaar Calciumoxalat — Eosin (vermutlich das tetragonale $Ca(COOH)_2 \cdot 3 H_2O$). Ambronn (4) berichtet über entsprechenden Einbau von Kongorot in Zucker, sowie von Jod und Kongorot in Narcein. Johnsen (5) kann ersteren Fall nicht bestätigen.

c) Zu diesen vereinzelt dñuten Mischsystemen nicht-isomorpher Substanzen fügte dann O. Lehmann (6) als Frucht seiner unermüdlichen heizmikroskopischen Kristallisationsversuche eine große Anzahl weiterer Fälle hinzu, zu denen außer der Eisensalmiakgruppe insbesondere zahlreiche Systeme farblos organischer Trägersubstanzen mit Anilinfarbstoffen verschiedensten Chemismus und verschiedenster Struktur zählen (s. Tab. I).

Lehmans Angaben über die Eigenschaften seiner Mischsysteme sind durchgehend recht spärlich und beziehen sich lediglich auf mikroskopische Beobachtungen an Objektträgerkristallisationen. Nach diesen waren die Mischsysteme im allgemeinen intensiv gefärbt, optisch homogen und pleochroitisch.

Tabelle I. Dilute Mischkristalle nicht-isomorpher Kristallarten.

Entdecker	Trägerkristall, Wirtkristall	Gastsubstanz, Fremdschubstanz
1. Senar- mont 1854	$Sr(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$	Blaulholzextrakt Fernambukfarbstoff u. a.
2. O. Leh- mann 1891	NH_4Cl  Mekonsäure  Phthalsäure  Thioharnstoff  Succinamid u. a.	$CoCl_2 \cdot 2 H_2O, FeCl_2 \cdot 2 H_2O,$ $NiCl_2 \cdot 2 H_2O, FeCl_3 \cdot H_2O$ u. a.  Methylenblau  Chrysoidin  Malachitgrün  Alizarin  Isatin
3. J. W. Ret- gers 1893 (R. Marc 1909)	K_2SO_4 (rhb.)	 + 7 H_2O Kristallponceau
4. P. Gau- bert 1894 bis 1937	$NaCl, KCl$ (kub.) $Pb(NO_3)_2$ (kub.) Phthalsäure (mkl.)	$NH-CO$ $CO-NH$  Murexid Methylenblau (s. oben)  Methylrot
5. Hahn und Mitarbeiter 1934	$KCl, NaCl$	$PbCl_2 \cdot H_2O$ bzw. $(Pb, ThB)Cl_2 \cdot 2 H_2O$ u. a.

Die benutzten Farbstoffe waren meist ältere technische Produkte und demgemäß vielfach chemisch wenig definiert, und sofern sie definiert waren, bestand in vielen Fällen wiederum keinerlei Sicherheit, ja nicht einmal Wahrscheinlichkeit, daß die der Lösung zugesetzte Farbsubstanz auch wirklich ohne wesentliche Veränderungen in den Kristallverband des Trägers eingegangen ist.

Diese schwerwiegenden Unklarheiten und Unsicherheiten über die Natur der Mischpartner im Verein mit den ohnehin spärlichen sonstigen Angaben lassen es verständlich erscheinen, daß die Frage nach dem Mischungsmechanismus, d. h. nach der Natur dieser ungewöhnlichen Systeme, im wesentlichen unbeantwortet blieb, ja kaum ernsthaft gestellt werden konnte, und daß das Interesse an diesen Systemen gering blieb. Vermutlich hat man ihre besondere Natur vielfach überhaupt nicht erkannt und sie überwiegend einfach als bloße adsorptive Mitfällungen überhastet auskristallisierter Substanzen angesehen, die damals noch eines besonderen Interesses entbehrten.

d) Beunruhigt durch Lehmanns Ergebnisse, die die Gesetze der isomorphen Mischbarkeit zu untergraben drohten, befaßte sich auch J. W. Retgers (7) mit derartigen abnormen Mischsystemen. Er wiederholte einen Teil der Lehmannschen Versuche und führte darüber hinaus eine große Zahl neuer Mischkristallisationen anorganischer Trägerkristalle mit Anilinfarbstoffen als Gastkomponenten durch. Seine Ergebnisse können in den drei folgenden Punkten zusammengefaßt werden.

1. Die Lehmannschen Befunde sind im allgemeinen reproduzierbar (auch Retgers bediente sich ausschließlich mikroskopischer Objektträgerversuche).
2. Den bisherigen Systemen kann das System: Kaliumsulfat-Bismarckbraun (desgl. einige andere Anilinfarbstoffe) hinzugefügt werden (in Ergänzung hierzu fand später R. Marc (8), daß auch Ponceaurot dilut in das Kaliumsulfatgitter eingebaut werden kann).
3. Obgleich manche chemisch gänzlich verschiedenartige und sicher nicht isomorphe Substanzen dilute Mischsysteme zu bilden vermögen, so müssen derartige abnorme Mischsysteme dennoch als »große Ausnahme« angesehen werden, die die Gesetze der isomorphen Mischbarkeit nicht aufheben.

e) Angeregt durch die Lehmannschen Ergebnisse hat sich insbesondere auch P. Gaubert (9) in zahlreichen, über einen langen Zeitraum sich erstreckende Arbeiten mit dieser Materie befaßt. Die Aufklärung des Mischungsmechanismus ist zwar auch ihm in keinem Falle gelungen, doch verdanken wir ihm wichtige Einzelbeobachtungen und -erkenntnisse, sowie die folgenden neuen abnormen Mischsysteme:

NaCl bzw. KCl — Murexid

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bzw. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ bzw. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — Methylenblau

Phthalsäure — Methylrot (desgl. einige andere organische Farbstoffe).

f) Weitere interessante dilute Mischsysteme nicht-isomorpher Substanzen machten schließlich O. Hahn und Mitarbeiter (10) mit Hilfe der von ihnen neu ausgearbeiteten radioaktiven Indikationsmethode bekannt (s. 10, Gruppe 3: »Mischkristallartige Systeme bei nicht vorliegender Isomorphie«). Hierher gehören:

KCl bzw. NaCl — PbCl_2 bzw. ThBCl_2 bzw. $(\text{Pb}, \text{ThB}) \text{Cl}_2$

K_2SO_4 bzw. Rb_2SO_4 — Pb bzw. ThB bzw. (Pb, ThB) in einer unbekannten Verbindungsform.

g) Weiteres Schrifttum: Die vorstehend bekannt gemachten abnormen Mischsysteme sind in neuerer und neuester Zeit Gegenstand zahlreicher, teils mehr zusammenfassender (5, 11—12), teils mehr experimenteller (10, 13—17) Bearbeitungen gewesen, ohne daß damit der eigenartige Mischungsmechanismus dieser Systeme aufgeklärt worden wäre. Der Grund hierfür ist vornehmlich darin zu suchen, daß es bis vor wenigen Jahren nicht gelungen ist, beide Mischpartner auch nur eines einzigen dieser Systeme nach Chemismus und Kristallstruktur soweit aufzuklären, daß eine unmittelbare Strukturgegenüberstellung möglich geworden wäre. Dies schien mir der geeignete Ansatzpunkt für die Weiterbearbeitung des Problems der diluten Mischbarkeit nicht-isomorpher Substanzen zu sein. Es wurde deshalb vor einigen Jahren begonnen, das gesamte Untersuchungsgut kritisch zu sichten und aus der Fülle der bekannt gemachten Systeme solche für eine Spezialuntersuchung auszuwählen, die

1. theoretisch wie experimentell für eine chemisch-kristallkündlich-strukturelle Bearbeitung geeignet schienen, und die außerdem
2. als Repräsentanten größerer Gruppen angesehen werden konnten.

Diese Bedingungen schienen mir für die drei folgenden Systeme zuzutreffen:

1. Die Eisensalmiak-Mischgruppe als Vertreter der rein anorganischen Systeme.
2. System: Phthalsäure — Methylrot als Vertreter der rein organischen Gruppe.
3. System: Kaliumsulfat — Ponceaurot als Vertreter der gemischt anorganisch-organischen Gruppe.

Sie wurden einer Spezialuntersuchung unterzogen. Das Ergebnis ist bereits bekannt gemacht worden (18), ist hier aber zweckmäßig als Darstellungsgrundlage umfangreicher Neuergebnisse kurz zu wiederholen.

II. Drei grundlegende Beispiele.

a) 1. Eisensalmiakmischgruppe.

Frühere Untersuchungen des Verfassers (14) haben bereits ergeben, daß den in Kobalt- bzw. Nickelsalmiak anwesenden Gastkomponenten die Formeln $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zukommen. Durch Abtastung der Systeme $\text{CoCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ und $\text{NiCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ gelang es weiterhin Kristallarten dieser Zusammensetzung darzustellen und kristallographisch und strukturell aufzuklären (18a, b). Die kristallographisch-strukturelle Gegenüberstellung dieser zwei Kristallarten mit dem Salmiakgitter führte dann zu zwar ungewöhnlichen aber dennoch erstaunlich guten Beziehungen zwischen Trägerkristall und Gastsubstanzen. Diese Beziehungen bestehen darin, daß einzelne Netzebenen beider Komponentengitter einander metrisch (Bau und Maße des Netzmusters) und energetisch (Art, Größe und Polarisierungseigenschaften der Bausteine) sehr nahe entsprechen, so daß sie sich wechselseitig leicht anzuimpfen und damit aus einer Mischung orientiert abzuscheiden vermögen. Netzebenenpaare mit solchen metrischen und energetischen Beziehungen sollen kurz »affine« Netzebenen genannt werden. Mit ihnen sind die abnormen Gitterverwandtschaften innerhalb dieses Systems aber keineswegs erschöpft, wie Tabelle II und Fig. 1 zeigen, sondern zu ihnen treten in allen Fällen noch nahe gleiche bzw. nahe polymer-gleiche

Tabelle II. Eisensalmiakgruppe.

		$a \cdot \sin \beta$ (Å)	b (Å)	c (Å)	V in Å ³
$4 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$	kub.	$\frac{1}{2} \cdot 7,72$	$\frac{1}{2} \cdot 7,72$	3,86	230
$2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	mkl.	7,24	8,75	3,68	233,1
$2 \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	mkl.	—	—	—	225,1
$2 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	mkl.	7,20	8,52	3,58	219,6
$2 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	rhomb.	6,94	8,83	3,45	211,4
$2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	rhomb.	7,39	8,05	3,73	221,9
$2 \cdot \text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	231

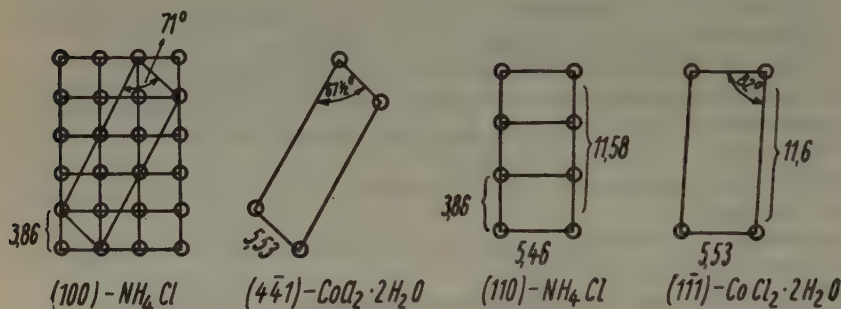


Fig. 1 a—d. Kobaltsalmiak.

Abstandswerte der affinen Netzebenen (affine Normalenwerte) und damit zugleich nahe gleiche bzw. polymer-gleiche Volumenbeziehungen beider Partner (s. Tab. II: $4 \cdot \text{V-NH}_4\text{Cl}$ sehr nahe $2 \cdot \text{V-CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sehr nahe $2 \cdot \text{V-NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ usw.). Es liegt also eine abnorme dreidimensionale Gitteranalogie zwischen den Partnern der Eisensalmiakmischreihe vor, die wir im Unterschied zur echten, parallelachsigen, Raumgitteranalogie iso- bzw. homöostruktureller Kristallarten als »pseudodreidimensionale Gitteranalogie« bezeichnen wollen.

Bei vorstehendem Verwachsungsmechanismus ist die Gastkomponente also nicht molekular, sondern in Form eigenkristalliner Gitterbereiche ganz bestimmter Orientierung im Trägergitter anzunehmen. Setzen wir weiter voraus, was bei der Güte der nachgewiesenen pseudodreidimensionalen Gitterbeziehungen wohl erlaubt ist, daß das Gastgitter im Gitterverband des Trägers nicht sonderlich deformiert wird, so müßte sich bei der Ungefärbtheit und optischen Isotropie des letzteren die Richtigkeit des abgeleiteten Verwachsungsverbandes mit Hilfe der Absorptionseigenschaften des freien Gastgitters und des Mischsystems in einfacher Weise prüfen lassen. Hierbei ergab sich in der Tat, daß das Absorptionsellipsoid des monoklinen $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ziemlich unverändert und in der geforderten Orientierung im Mischsystem vorhanden ist (vgl. auch V). Praktisch wurde hier, wie in den meisten anderen Fällen, allerdings der umgekehrte Weg eingeschlagen, d. h. die tatsächliche Orientierung der Gastkomponente im Mischverband wurde eben mit Hilfe des Absorptionsellipsoides des Gastes ausfindig gemacht.

Nach Vorstehendem kann also angenommen werden, daß die nachgewiesene monokline Kristallart $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ tatsächlich im wesentlichen unverändert, und zwar in Form submikroskopischer, aber eigenkristalliner Gitterbereiche von der angegebenen Orientierung im Salmiakgitter enthalten ist (Näheres s. V). Ein solches Mischsystem müßte sich nach den affinen Wachstumsrichtungen also packungsmäßig und, wegen der zugehörigen engen Impfbeziehungen (19) auch thermodynamisch nahe wie ein echter Mischkristall verhalten, während er nach allen anderen Gitterrichtungen gittermäßig und demgemäß auch thermodynamisch als heterogen anzusehen wäre. Es kann also weder als einphasig noch im strengen Sinne als zweiphasig bezeichnet werden, sondern nähme in jeder Hinsicht eine Zwischenstellung zwischen beiden Zuständen ein. Derartige pseudodreidimensionale metrische, energetische und Impfbeziehungen sollen in Weiterentwicklung des Begriffes der echten (totalen) Isomorphie als pseudodreidimensionale bzw. allgemein als »partiell« Isomorphie bezeichnet werden¹⁾.

Wie Tabelle II zeigt, sind $\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ isostrukturell mit $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, während $\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im freien Zustand zwar andere Symmetrie, aber dennoch sehr nahe gleiche Schwerpunktsgitter besitzen. (Ob letztere nun im Mischverband in der bekannt gemachten rhombischen oder in einer der Co-Verbindung analogen monoklinen Form vorliegen, muß offen bleiben.) Gleichen stereochemischen Bautypus bei nahe gleichem Raumbedürfnis, wie die vorstehenden Gastkomponenten, besitzt schließlich auch $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (desgl. $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), so daß sämtliche Gastkomponenten der Salmiakmischgruppe also als Glieder einer isosteren und homöomorphen Gruppe angesehen werden können. Da alle Glieder dieser Gruppe mit Salmiak dilute Mischsysteme zu bilden vermögen, so ist auch die »partiell-isomorphe Mischbarkeit« offensichtlich an Toleranzbedingungen bzw. enge Variationsbereiche der Partner gebunden (weiteres s. B III).

2. Hahnsche Mischsysteme.

Zum Eisensalmiaktyp gehört offensichtlich auch das von O. Hahn und Schülern (10) aufgefundene System: $\text{KCl}-(\text{Pb}, \text{ThB})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sowie weitere nach der radioaktiven Indikationsmethode gefundene Systeme (s. 10, Mischungstyp 3), z. B.:

K_2SO_4 bzw. Rb_2SO_4 — Pb und ThB in unbekannter Verbindungsform NH_4HCrO_4 bzw. KHCrO_4 — Pb und ThB in unbekannter Verbindungsform (letzterer Fall ist vielleicht schon als echt isomorph zu bezeichnen).

Von O. Hahn, sowie von Mehmel und Nespital (23) wird als Gastkomponente des KCl das Doppelsalz $\text{K}(\text{Pb}, \text{ThB})\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ angenommen. Als Begründung hierfür wird einmal die offensichtliche Strukturanalogie zwischen diesem Doppelsalz und KCl (23) herangezogen, zum andern die Beobachtung, daß der Einbau nur bei Anwesenheit komplexer Chlorbleianionen in der Lösung gelingt. Die sehr

1) Die von Laves (20) behandelten Mischsysteme zwischen Substanzen mit nicht voll besetzten bzw. überzähligen Gitterpositionen z. B. CaF_2 — YF_3 bzw. Fe_2O_3 — Fe_3O_4 u. a. weisen im Gegensatz zu den hier behandelten Systemen stets echte dreidimensionale Strukturanalogie auf und sollen daher mit P. Niggli (21) zu den echt isomorphen gestellt werden. Entsprechendes gilt ebenfalls für die geordneten Mischphasen C. Wagners (22), die hiernach im allgemeinen als echt isomorpher bzw. als artfremder, nicht kristalliner, Einbau zu betrachten sind.

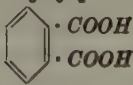
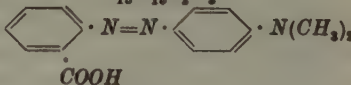
enge Analogie dieses Systems mit der Eisensalmiakgruppe dürfte es jedoch wahrscheinlich machen, daß hier wie dort nicht das Doppelsalz, sondern die Komponente (*Pb, ThB*) $Cl_2 \cdot H_2O$ als wahre Gastkomponente anzusehen ist (näheres 18a). Die Notwendigkeit des Vorhandenseins von komplexen Chlorbleianionen widerspricht dem keineswegs. Diese sind, wie bei der Salmiakmischgruppe, zwar durchaus notwendig, aber nur für den vermehrten Transport der Schwermetallkomponente innerhalb der Lösung und damit für die Anreicherung des *Pb* bzw. *ThB* vor der wachsenden Oberfläche des Wirtkristalls. Hier zerfallen sie dann infolge Verbrauchs von *KCl*, wenn dieses, was überwiegend der Fall ist, „am Zuge“ ist, angebaut zu werden, anderenfalls wegen Verbrauchs von (*Pb, ThB*) $Cl_2 \cdot H_2O$, wie bei Ableitung des Mischungsmechanismus des Kobaltsalmiaks gezeigt wurde (18a).

b) Systeme: Phthalsäure—Methylrot, Methylenblau.

1. Phthalsäure—Methylrot.

Als Beispiel eines diluten Mischsystems nicht-isomorpher organischer Substanzen wurde das von P. Gaubert (9c) entdeckte System Phthalsäure-Methylrot gewählt, weil beide Substanzen leicht in brauchbaren Kristallen zu beschaffen sind und weil hinsichtlich des Methylrots Wahrscheinlichkeit bestand, daß die chemisch gut definierte und leicht erhältliche Substanz des Handels auch tatsächlich die im Mischverband vorliegende Gastkomponente ist. Ihre kristallographisch-röntgenographische Untersuchung und eine ergänzende Untersuchung der Phthalsäure führten zu den Ergebnissen der Tabelle III.

Tabelle III. Phthalsäure—Methylrot.

	Phthalsäure (mkl.)	Methylrot (trikl.)
Summenformel	$C_8H_6O_4$	$C_{18}H_{16}O_2N_2$
Strukturformel		
V_{Zelle}	681 Å ³	668 Å ³
V_{Mol}	170 Å ³	334 Å ³
<i>a</i>	5,04 Å	8,45 Å
<i>b</i>	14,25 Å	11,6 Å
<i>c</i>	9,62 Å	9,30 Å
(110)	7,66 Å	11,3 Å
$\angle \alpha$	90°	115°
$\angle \beta$	93 1/2°	125°
$\angle \gamma$	90°	66°

Außer den nahen Volumenbeziehungen zwischen beiden Zellen und Einzelmolekülen und einer bemerkenswerten Übereinstimmung der beiderseitigen *c*-Perioden läßt diese Tabelle noch keine weiteren Struktur analogien erkennen. Vergleicht man aber die beiderseitigen (110)-Netze (Tab. IV und Fig. 2), so ergeben

Tabelle IV. Partielle Isomorphie: Phthalsäure—Methylrot.

(110)-Phthalsäure	(110)-Methylrot	Abweichung
$c = 9,52 \text{ \AA}$	$c = 9,30 \text{ \AA}$	$-2,3\%$
$\frac{2}{3} \cdot [\bar{1}10] = 11,3 \text{ \AA}$	$[\bar{1}10] = 11,3 \text{ \AA}$	$\pm 0 \%$
$\angle c/[\bar{1}10] = \sim 89^\circ$	$\angle c/[\bar{1}10] = 89\frac{1}{2}^\circ$	$\sim \frac{1}{2}\%$
$\frac{4}{3} \cdot d_{(110)} = 6,4 \text{ \AA}$	$d_{(110)} = 6,45 \text{ \AA}$	$+0,8\%$

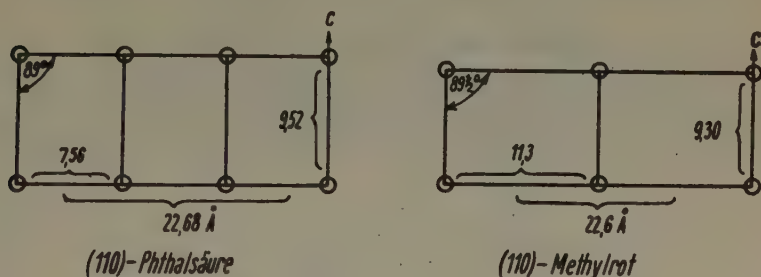


Fig. 2. System Phthalsäure—Methylrot.

sich trotz der gänzlich verschieden gestalteten Zellen beider Partner wiederum ähnlich gute Netzebenenanalogien, wie für Kobaltsalmiak gefunden. Die (110)-Netzebenen beider Kristallarten bilden also ein affines Ebenenpaar, und diese folgen sich im Kristallraum, wie Tabelle IV weiter zeigt, im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen (4 : 3). Auch die Partner dieses Systems besitzen also zum wenigsten metrische pseudodreidimensionale Gitteranalogien. Die weiterhin notwendigen energetischen Gitteranalogien nachzuweisen, ist im vorliegenden Falle ziemlich aussichtslos, weil die Moleküle beider Kristallarten offenbar recht schief in der Zelle liegen und die aktiven Zentren demgemäß schwer exakt zu lokalisieren sind. Dennoch lassen sie sich wie folgt wahrscheinlich machen:

Aus der Gestaltähnlichkeit der Phthalsäure mit den sauren Phthalaten, sowie aus der allgemeinen chemischen und strukturellen Erfahrung, daß organische Moleküle mit COOH -Gruppen assoziiert zu sein pflegen, kann gefolgert werden, daß zwei Phthalsäuremoleküle nur über je eine COOH -Gruppe durch eine H -Brücke gekoppelt sind (Fig. 3). Stellen wir das damit erhaltene Dimolekül mit Methylrot in Parallele, so ergibt sich tatsächlich eine bemerkenswerte Ähnlichkeit beider Bausteine nach Länge, Raumerfüllung und Verteilung der aktiven Gruppen, womit enge Impfbeziehungen und wechselweises Fortwachsen beider Bausteinarten nach den affinen Netzebenen des Phthalsäuregitters gut verständlich werden. Es liegt also auch hier Mischbarkeit auf der Grundlage von pseudodreidimensionaler Isomorphie vor (alles Nähere s. 18c).

Mikroakopische Mischkristallisationen P. Gauberts (9c) haben nun tatsächlich ergeben, daß gerade (110)-Phthalsäure¹⁾ Methylrot stark bevorzugt einlagert!

1) Die Röntgenergebnisse machten eine Änderung der Indizierung notwendig: (120) der Grothschen Indizierung wird (110) der neuen Indizierung.

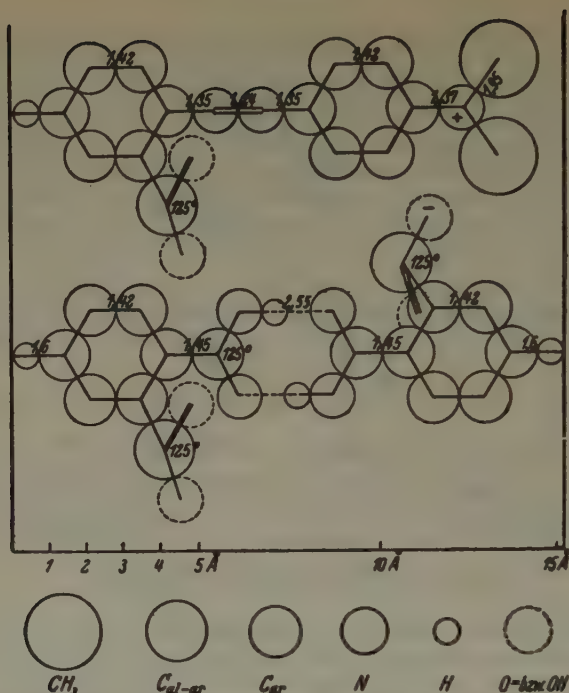


Fig. 3. Molekülmodelle; Methylrot (oben), Phthalsäure (unten).

2. Phthalsäure — Methylenblau.

Nach O. Lehmann (6b) und P. Gaubert (9c) vermag Phthalsäure auch Methylenblau dilut in sein Kristallgitter aufzunehmen. Nach letzterem erfolgt dieser Einbau vorzüglich nach (011) und (120)¹⁾. Vergleichen wir die beiderseitigen Zellen, so ergeben sich in der Tat wiederum beste metrische Analogien zwischen den zwei letzteren Netzebenen der Phthalsäure und (021)-Methylenblau, sowie den zugehörigen affinen Normalenabständen, wie Tabelle V und Fig. 4 zeigen (Näheres s. 18c).

Tabelle V. Partiell-isomorphes System.

	Phthalsäure (mkl.)	Methylenblau (mkl.) Chlorid + 4 · H ₂ O
<i>a</i>	5,04 Å	9,5 Å
<i>b</i>	14,25 Å	31,3 Å
<i>c</i>	9,52 Å	6,9 Å
β	93 $\frac{1}{2}$ °	97°
[hkl]	[011] = 17,14 Å [120] = 17,47 Å	[021] = 2 · 17,10 Å
V_{Mol}	170 Å ³	507 Å ³ = 3 · 169 Å ³
$d_{(011)} \sim d_{(120)}$	4,05 · $\frac{2}{3}$ = 6,15	6,25 Å

1) Siehe Anm. S. 169.

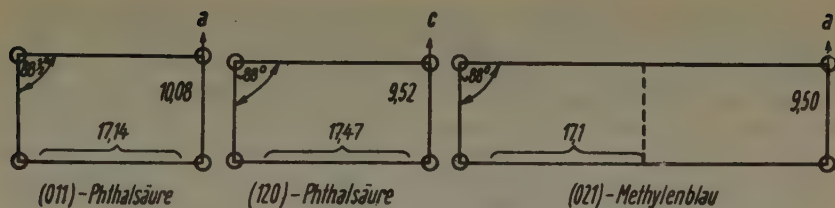
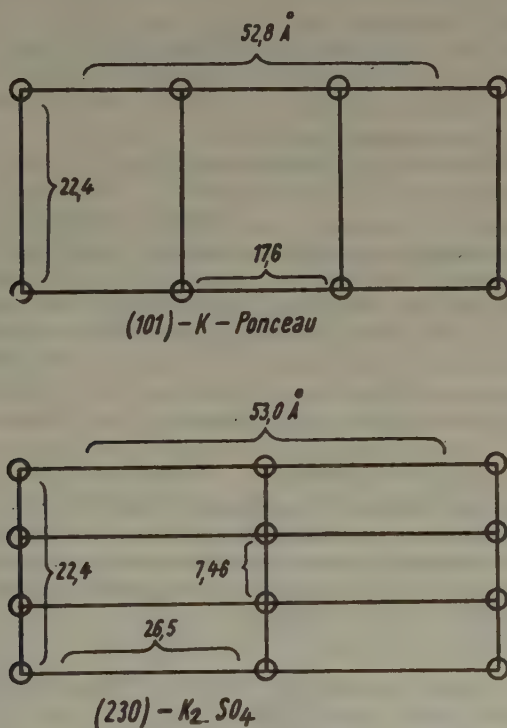


Fig. 4. System Phthalsäure — Methylenblau.

c) System: Kaliumsulfat — Kristallponceau.

Als drittes grundlegendes Beispiel wurde schließlich noch das System Kaliumsulfat — Kristallponceau, also eines aus der Gruppe der gemischt anorganisch-organischen Systeme, ausgewählt und genauer untersucht. Als eingebaute Gastkom-

Fig. 5. System K_2SO_4 — Kristallponceau.

ponente ergab sich das rhombische Dikaliumsalz des Kristallponceaus (nebst $7 H_2O$). Trotz der gänzlichen Verschiedenartigkeit der zwei Mischpartner finden sich jedoch auch hier wiederum ganz vorzügliche pseudodreidimensionale Gitteranalogien, wie Tabelle VI und Fig. 5 zeigen (Näheres s. 18d). Die wechselseitige Orien-

Tabelle VI. Partielle Isomorphie K_2SO_4 -Kristallponceau.

System	K_2SO_4 rhomb.	Kristallponceau (K -Salz) rhomb.
a Å	5,76	7,47 = D
b Å	10,05	22,4 = $3 \cdot 47 = L$
c Å	7,46	15,9 = B
V_{Zelle} Å ³	432	2660
V_{Mol} Å ³	108	665 = $6 \cdot 111$

Affines Netzebenenpaar.

(230)- K_2SO_4	(101)-Kristallponceau
22,4 · 53,0	22,4 · 52,8
$d_{230} = 4,4 \cdot \frac{1}{2} = 6,6$ Å	$d_{101} = 6 \cdot 7$ Å

tierung der beiden Partnerzellen ließ sich in diesem Falle wegen der beiderseits rhombischen Symmetrie, der ausgeprägten Absorptionseigenschaften der Farbkomponente und der fast isotropen Natur des Trägerkristalls ohne große Mühe und recht sicher aufzeigen. Hierbei ergab sich als Verwachsungsgesetz:

1. b -Ponceau // c -Kaliumsulfat; ferner
2. ein engerer Zonenbereich ($hk0$)-Kaliumsulfat // einem entsprechenden Zonenbereich ($h0l$)-Ponceau.

Damit scheidet die metrisch naheliegende Orientierung: c -Kaliumsulfat (7,46 Å) parallel a -Ponceaurot (7,47 Å) zugunsten der Orientierung: c -Kaliumsulfat (7,46 Å) parallel b -Ponceaurot (22,4, d. i. genau $3 \times 7,47$ Å) aus. Es ließ sich weiter wahrscheinlich machen, daß die Langachsen der leistenförmigen Ponceaumoleküle im wesentlichen parallel c -Kaliumsulfat liegen, daß der Farbstoffeinbau an (001)-Kaliumsulfat gebunden ist und daß die Verknüpfung der Mischpartner über gemeinsame Kalium- bzw. SO_x -Netzebenen (Simultanebenen) erfolgen dürfte. Die verknüpfenden Kräfte sind damit also vorwiegend polarer Natur.

d) Folgerungen, Definitionen.

Die Aufklärung von 4 gänzlich verschiedenartigen Beispielen »diluter« Mischsysteme¹⁾ nicht-isomorpher Substanzen hat somit durchaus gleichartige und überraschend enge Verwandtschaftsbeziehungen zwischen den jeweiligen Partnerstrukturen ergeben, und zwar »pseudodreidimensionale« metrische, energetische und Impfbbeziehungen. Diese Mischsysteme stehen also zwischen den echt isomorphen, die durch analoge echte, d. i. parallelachsige, dreidimensionale Bezie-

1) Die oft benutzte Bezeichnung »anomal« für diese Mischsysteme ist hier bewußt unterdrückt worden, da sie ihrem Wortsinn nach zu unbestimmt ist und willkürlicher Auslegung in besonderem Maße unterliegt. Da sie zudem teils im ursprünglichen Johnsenschen Sinne (5) als Sammelbezeichnung für noch nicht aufgeklärte bzw. nicht einwandfrei geklärte und demgemäß nicht einordnungsfähige Systeme benutzt wird (14b, 24, 25), ihr andererseits aber auch Begriffscharakter zuerteilt wurde (12), so ist es wohl nicht verwunderlich, daß sie zu Mißverständnissen und als Folge davon auch zu vermeintlichen Neuergebnissen und Widerlegungen geführt hat (26).

hungen gekennzeichnet sind und den bloßen gesetzmäßigen Verwachsungen, für die bereits ein- bis zweidimensionale metrische, energetische und Impfbeziehungen hinreichend sind (27, 11, 24). Die genannten diluten Mischsysteme unterscheiden sich von den bloßen gesetzmäßigen Verwachsungen also nur dadurch, daß letzteren Gitterbeziehungen nach der dritten Dimension (affine Netzebenenabstände), die die wechselweise Anlagerung beider Partnerbausteine und damit das Mischwachstum erst ermöglichen, fehlen. Je nach Güte der Gitterverwandschaft dieser dritten Dimension sind also alle Übergänge zwischen idealen pseudodreidimensionalen Gitterbeziehungen mit Mischbarkeit (pseudodreidimensionale Isomorphie) und lediglich zwei- bzw. eindimensionalen Gitterbeziehungen ohne Mischbarkeit (zwei- bis eindimensional isomorphe Systeme = orientierte Verwachsungen) möglich. Umgekehrt besteht der erste Wachstumsschritt echt isomorpher Systeme, pseudodreidimensional-isomorpher Systeme und ein- bis zweidimensional isomorpher Systeme (orientierte Verwachsungen) gleicherweise in der Bildung eines ein- und zweidimensionalen Keimes (28—30) der Gastkomponente auf der affinen Trägerkristallnetzebene, d. h. in der Anlage eines orientierten ein- bis zweidimensionalen Aufwachsungsbereiches. Die möglichen Gitterbeziehungen zwischen kristallinen Partnern lassen sich somit, wie folgt, einteilen:

- I. Total-isomorphe Systeme mit echten (d. h. totalen) dreidimensionalen metrischen, energetischen und Impfbeziehungen.
- II. Partiell-isomorphe Systeme mit analogen metrischen, energetischen und Impfbeziehungen nur nach einzelnen Gitterrichtungen. Diese Systeme bilden wiederum zwei Gruppen:
 - a) Pseudodreidimensional-isomorphe Systeme (mit Mischbarkeit) = partiell-isomorphe Mischsysteme,
 - b) ein- bis zweidimensional-isomorphe Systeme (ohne Mischbarkeit) = gesetzmäßige Verwachsungen bzw. orientierte Abscheidungen (Weiteres s. V, b).

Die nachgewiesene Gleichartigkeit der Gitteranalogien der im vorstehenden Abschnitt behandelten sehr verschiedenartigen Mischsysteme ließ die Vermutung berechtigt erscheinen, daß derartige pseudodreidimensionale Gitteranalogien innerhalb der diluten Mischsysteme nicht-isomorpher Substanzen allgemeinere Verbreitung und Bedeutung haben würden. Zur Prüfung dieser Frage sowie der weiteren Frage nach der Toleranz bzw. der Variationsbreite der partiell-isomorphen Mischbarkeit wurden aus dem Kreis der bekannt gemachten ungewöhnlichen Mischsysteme weitere Beispiele ausgewählt und in Untersuchung genommen. Hierzu schienen nach eingehenden Vorprüfungen die folgenden Systeme bzw. Reihen geeignet:

1. Mekonsäure — Anthrachinonabkömmlinge.
2. Mekonsäure — Azobenzolabkömmlinge.
3. Phthalsäure — Azobenzolabkömmlinge.

B. Neue Untersuchungen und Ergebnisse.

I. Neue Mischsysteme.

Nach O. Lehmann sind Mekonsäure und Phthalsäure besonders befähigt, organische Farbstoffe verschiedenster Art dilut in ihre Kristall-

räume einzubauen. Unter all diesen Farbstoffen (Lehmann gibt etwa 40 an) schienen mir aber nur zwei, Alizarin und Chrysoidin für den beabsichtigten Zweck geeignet, da sie

1. chemisch einwandfrei definiert sind,
2. Abkömmlinge von nach Molekülbau und absoluten Abmessungen gut bekannten, einfachen und recht stabilen Kerngerüsten sind (Anthrachinon und Azobenzol).
3. Da diese Kerngerüste vielfältigste Substitutionen zulassen und
4. die so erhaltenen Derivate wegen ihrer Bedeutung in der Farbstoffchemie im allgemeinen auch erhältlich waren.

a) Mekonsäure—Anthrachinongruppe.

Die Lehmannsche Mischkristallisation Mekonsäure—Alizarin wurde zunächst als Objektträgerversuch aus Wasser-Alkohol-Lösung wiederholt, bestätigt und als Ausgangssystem dieser Gruppe in Untersuchung genommen.

1. Mekonsäure—Alizarin.

Da beide Mischpartner feinbaulich bisher nicht untersucht worden sind, sind sie zunächst röntgenographisch und ergänzend auch kristallkundlich in Untersuchung genommen worden. Das Ergebnis enthält Tabelle VII.

Tabelle VII. Partiell-isomorphes Mischsystem:

System	Mekonsäure rhombisch	Alizarin rhombisch
a (Å)	19,5	21,0 ($\cdot 3 = 63,0$)
b (Å)	16,0 ($\cdot 4 = 64,0$)	77,4 : 4 = 19,4
c (Å)	6,48	3,75
V -Zelle	2022 Å ³	3 · 2028 Å ³
z	8	24 = 3 · 8
V -Mol	253 Å ³	254 Å ³
Wachstums-Habitus	nadelig // c	nadelig // c
Opt. Bezugarrichtungen	π_a // c	a // π_x // c
Molebone	\sim // (001)	\sim // (001)

Die Zellen und Einzelmoleküle beider Kristallarten sind also geradezu ideal gleichräumig bzw. polymer-gleichgestaltig; ferner gilt: $4 \times b$ -Mekonsäure fast genau $3 \times a$ -Alizarin und a -Mekonsäure fast genau $\frac{1}{4} \times b$ -Alizarin. Damit folgt, daß das 001-Gitternetz beider Gitterkomponenten sehr nahe polymer-gleich ist und daß auch senkrecht zu 001 beider Strukturen einfachzahlige Abstandsbeziehungen vorhanden sein müssen (5 : 3). Auch

Mekonsäure und Alizarin weisen somit dieselben vorzüglichen pseudodreidimensionalen Gitterbeziehungen zueinander auf, wie schon für die bisher aufgeklärten Mischsysteme nicht-isomorpher Substanzen nachgewiesen werden konnte. Auch in diesem Falle liegt also partiell-isomorphe Mischbarkeit vor.

Wie Tabelle VII weiter lehrt, ist die Alizarinstruktur aufzufassen als Stapelung praktisch ebener Alizarinmoleküle nach der *c*-Achse. Desgleichen liegen im Gitter der Mekonsäure die Ringebenen der dimeren bzw. wahrscheinlich noch höher assoziierten Mekonsäuremoleküle praktisch parallel (001). Der Einbau des Alizarins in das Mekonsäuregitter erscheint metrisch also als Wechselfüllung von Molekülstapeln der Mekonsäure und des Alizarins längs den beiderseitigen *c*-Achsen, wobei die Orientierung der Moleküle innerhalb der gemeinsamen 001-Ebene zunächst offen bleibt. Trotz dieser vorzüglichen metrischen Analogien weisen letztere Netzebenen aber offensichtlich keine stärkeren Impfbbeziehungen auf, denn der aktive Einbau des Alizarins erfolgt ausweislich der kristallographisch-optischen Untersuchung des Mischsystems (s. B III, b) nicht nach 001-Mekonsäure, sondern vornehmlich nach *Ok*l- und *hkl*-Flächen der Mekonsäure. Die Ursache für den aktiven Einbau der Fremdkomponente gerade nach diesen Flächen ist einmal darin zu suchen, daß sie und ihre Abstände noch bessere metrische Analogien als das (001)-Paar aufweisen (s. B III), zum andern darin, daß die aktiven Gruppen beider Substanzen wegen der Orientierung ihrer Moleküle parallel (001) vornehmlich seitlich zur *c*-Achse wirken, so daß alle zur *c*-Achse geneigten Netzebenen starke Restkräfte (Dipolgruppen) besitzen.

2. Chemische Variation des Alizarins (Toleranz bzw. Variationsbreite der partiell-isomorphen Mischbarkeit).

Jede echt isomorphe Mischbarkeit ist durch eine bestimmte Toleranz bzw. chemische Variationsbreite (21) der Partner gekennzeichnet. Es mußte also die Frage interessieren, ob Entsprechendes auch für die partiell-isomorphe Mischbarkeit gilt. Zur Beantwortung dieser Frage wurde das Alizarinmolekül schrittweise abgewandelt durch Einbau von OH -, NH_2 -, CH_3 -O-, CH_3 -NH-, COOH -, SO_3H -, NO_2 -Gruppen bzw. Cl- und Br-Atome verschiedenster Zahl und Stellung. Hierbei wurde dilute Mischbarkeit der Mekonsäure mit etwa 40 Anthrachinonabkömmlingen neu gefunden (Tab. VIII). (Vgl. auch 31.)

α) Zur Tabelle: Die Ergebnisse der Tabelle VIII wurden gewonnen an mikroskopischen Objektträgerkristallisaten und an Mischkristallpräparaten, die in kleinen Bechergläsern im Verlauf einiger Tage erhalten

Tabelle VIII. Mekonsäure als Trägerkristall für Anthrachinon-abkömmlinge.

Substanz	c'-Mischkrist. // b-Mekon- säure ¹⁾	a'-Mischkrist. // c-Mekon- säure ²⁾	Stärke des Pleochrois- mus ³⁾
α -OH—	blaßgelb	farblos	ss
β -OH—	blaßgelb	bzw. nahe farblos	ss
α -CH ₃ O—	sattgelb	„	m
α -NH ₂ —	orange	„	m
β -NH ₂ —	orange	„	s
α -CH ₃ NH—	tief karmin	„	st
1,2-OH—	gelborange	„	st
1,3-OH—	sattgelb	„	s
1,4-OH—	tief violett	„	stst
1,5-OH—	blaßgelb	„	ss
1,8-OH—	hellgelb	„	s
2,6-OH—	gelborange	„	s
2,7-OH—	orange	„	m
Anthrarobin	rotbraun	„	st
1,5-CH ₃ O—	hellgelb	„	s
1,2-NH ₂ —	tief violett	„	stst
1,4-NH ₂ —	tief violett	„	stst
1,5-NH ₂ —	hellrot	„	st
1,8-NH ₂ —	hellrot	„	m
2,3-NH ₂ —	orange	„	m
2,6-NH ₂ —	orange	„	m
2-CH ₃ , 1-NH ₂ —	rot-orange	„	m
1,2,3-OH—	braungelb	„	st
1,2,4-OH—	rot-orange	„	st
1,2,5-OH—	orange	„	st
1,2,6-OH—	bräunlichgelb	„	st
1,2,7-OH—	bräunlichgelb	„	st
1,2,8-OH—	bräunlichgelb	„	m
1,4,5-OH—	rotorange	„	s
1,2,4-NH ₂ —	tief karmin	„	stst
1,2,5,8-OH—	blaßgelb	„	s
1,3,5,7-OH—	gelbbraunlich	„	m
1,4,5,8-NH ₂ —	karmin	„	m
1,2,4,5,8-OH—	blaßrot	„	s
1,2,3,5,6,7-OH—	blaßrot	„	ss
1,2,4,5,6,8-OH	rot-orange	„	s
Carminsäure (COOH und 4·OH)	karmin	„	m

(Fortsetzung Tabelle VIII.)

Substanz	c'-Mischkrist. // b-Mekon- säure ¹⁾	a' Mischkrist. // c-Mekon- säure ²⁾	Stärke des Pleochrois- mus ³⁾
Dibrom- α -NH ₂	rosa	farblos	ss
1,2-OH, 3-SO ₃ H	gelb	bezw. nahe farblos	s
1,4-NH ₂ , 3-SO ₃ H	violett	«	s-m
1,4-OH, 6-SO ₃ H	hellbraun	«	s-ss
1,2,4-OH, 3-SO ₃ H	hellbraun	«	ss
1,5-NH ₂ , 2-SO ₃ H	bläßrot	«	s-ss
Unwirksam waren:			
α -Cl—	1,8-NO ₂ —		
β -CH ₃ —	1-NH ₂ , 5-SO ₃ H		
NO ₂	1-NH ₂ , 2-SO ₃ H—		
OCOH—	u. a.		
α - u. β -SO ₃ H			

1) c' = Richtung stärkster beobachteter Absorption; c' dürfte im allgemeinen c selber sein.

2) a' = Richtung schwächster beobachteter Absorption; a' dürfte im allgemeinen a selber sein.

3) stst = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach, ss = sehr schwach.

worden waren. Alle diese Mischsysteme erwiesen sich bei mikroskopischer Beobachtung als optisch homogen und pleochroitisch. Die angegebenen Absorptionseigenschaften sind durch visuelle Schätzungen an etwa gleich dicken Präparaten gewonnen worden. a' bedeutet hierbei die Richtung der schwächsten beobachteten Absorption. Diese lag in allen Fällen parallel c-Mekonsäure und ist vermutlich ident mit a, der absolut kleinsten Achse des Absorptionsellipsoids des Mischkristalls. Desgleichen ist c' wahrscheinlich stets c selber mit Orientierung // b-Mekonsäure, d. i. senkrecht zur Längszone der fast stets nadelig parallel c gewachsenen Mekonsäurekristalle.

Die eingebaute Farbstoffmenge ist sehr gering. Sie liegt allgemein um 1⁰/₁₀₀, läßt sich aber steigern und kann in einzelnen Fällen (z. B. Mekonsäure—Methylviolett) sehr beachtlich werden. Der Farbstoffeinbau ist nicht nur orientiert, sondern auch stark bevorzugt an einzelne bestimmte Netzebenen bzw. Sektoren des wachsenden Mekonsäurekristalls gebunden, wie sich bei geeigneter Führung des Wachstumsexperiments leicht zeigen läßt. Und zwar erfolgte der Fremdstoffeinbau bei allen Gastkomponenten der

Tabelle VIII vornehmlich nach bestimmten (*hkl*)- bzw. (*0kl*)-Flächen bzw. -Bereichen, nicht hingegen nach (*001*). Es sei besonders betont, daß gerade die gefärbten Sektoren homogen wuchsen, und zwar selbst dann noch, wenn bei schneller Kristallisation die ungefärbt bleibenden *001*-Sektoren derselben Kristalle bereits deutliche Wachstumsinhomogenitäten aufwiesen (Näheres s. B III, b).

β) Tabellenauswertung. αα) Alle einbaufähigen Anthrachinon-abkömmlinge enthalten eine oder mehrere *OH*- bzw. *NH*₂- bzw. *CH*₃*O*- bzw. *CH*₃*NH*-Gruppen (wirksame Gruppen) in 1—8-Stellung (Fig. 6).

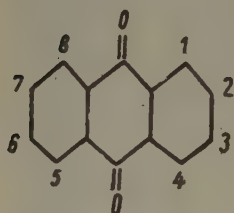


Fig. 6. Anthrachinon.

Abkömmlinge mit Substitutionen in 9- oder 10-Stellung waren unwirksam. Desgleichen erhielt ich stets negative Ergebnisse mit Anthrachinon selber, sowie mit *Cl*-, *Br*-, *CH*₃-, *COOH*- und *SO*₃*H*-Abkömmlingen aller Stellungen, sofern nur eine oder mehrere dieser Gruppen vorhanden waren. Bei gleichzeitiger Gegenwart von einem oder mehreren dieser letzteren Substituenten und einer oder mehreren der vier wirksamen Gruppen war im

allgemeinen zwar wieder Mischbarkeit vorhanden, doch war diese stets sehr gering. Als Ursache für diese bis zur gänzlichen Löschung verfolgbaren Minderung des abnormen Mischvermögens dürfte hinsichtlich der Gruppen *COOH*, *SO*₃*H* und *NO*₂ wohl vornehmlich die viel zu große Ausweitung der Moleküldicke (bei *COOH* z. B. ~ 6,5 Å statt etwa 3,75 Å), bei *Cl*, *Br* und *CH*₃ hingegen vornehmlich die zu geringe assoziierende Tendenz dieser Gruppen gegenüber den entsprechenden Gegengruppen des Trägers (*OH* bzw. *COOH*) anzunehmen sein. Das wären also teils mehr sterische, teils mehr energetische Hinderungsgründe. (Vgl. auch 32a—c.)

ββ) Vergleicht man Amino- und Oxyabkömmlinge des Anthrachinons unter sonst vergleichbaren Verhältnissen, so ergibt sich allgemein, daß *NH*₂ und *CH*₃·*NH* für die abnorme Mischbildung mit Mekonsäure gegenüber *OH* und *CH*₃*O* deutlich bevorzugt sind. Ferner sind die methylierten Gruppen wirksamer als *OH* und *NH*₂ selber. Hieraus folgt also bereits, daß stärker aufgeladene Gruppen unter sonst vergleichbaren Umständen wirksamer für die Mischbildung sind als schwächere.

γγ) Betrachtet man die Mischbarkeit in ihrer Beziehung zur Zahl der wirksamen aktiven Gruppen, so zeigt sich allgemein, daß Di- und Triabkömmlinge optimale Mischbarkeit aufweisen (st bzw stst der Tab. VIII). Hierbei verhalten sich die zweikernigen Gruppen *CH*₃·*O*- und *CH*₃·*NH*- allgemein wie Di-Abkömmlinge. Steigert man die Zahl der aktiven Gruppen über dieses Optimum hinaus, so nimmt die

Mischbarkeit allmählich wieder ab und verlischt schließlich, offenbar, weil die Volumenausweitung des Einzelmoleküls zu groß wird. Entsprechendes gilt für Unterschreitung des Optimums, also für Monoderivate und für das Grundmolekül, Anthrachinon, sowie Anthranol bzw. Anthron.

Auch aus Punkt $\beta\beta$ und $\gamma\gamma$ geht also hervor, daß die Güte der Mischbarkeit offensichtlich durch sterische und durch energetische Faktoren zusammen bestimmt wird.

3. Folgerungen.

α) Allgemeines. Der orientierte Einbau so vieler, im einzelnen doch recht verschiedenartiger Anthrachinonabkömmlinge in ein- und dasselbe Trägergitter, wie andererseits das Fehlen jeden Einbaus bei anderen, chemisch den ersteren durchaus vergleichbaren Abkömmlingen des Anthrachinons, ist naturgemäß nur zu verstehen, wenn erstere Gastsubstanzen sämtlich hinreichende molekular- und kristallstrukturelle Analogien zur bekannt gemachten Kristallart der Mekonsäure aufweisen. Da normal-isomorpher Einbau aber schon aus chemischen Gründen auszuschließen ist, so dürften nur abnorme, also vermutlich „partiell-isomorphe“ Strukturbeziehungen in Frage kommen. Da all diese Gastsubstanzen, wie die kristallographisch-optische Untersuchung (s. B III) ergeben hat, nach denselben Flächen bzw. Sektoren des Trägerkristalls in diesen eingebaut worden sind, und zwar bei stets gleichartiger Orientierung der Achsen des Absorptionsellipsoids des Gastes zum Trägergitter, so ergibt sich weiter, daß alle wirksamen Gastkomponenten der Mekonsäure befähigt sein müssen, stabil oder vom Träger erzwungen in einer Raumanordnung zu kristallisieren, die mit der Mekonsäure pseudodreidimensional-isomorph ist. Diese im Mischverband vorhandene, stabile oder erzwungene Kristallart der Gastkomponente wollen wir hinfort als »partiell-isomorphe Modifikation« bezeichnen. Die genaue strukturelle Kennzeichnung dieser Modifikation kann zwar noch nicht gegeben werden, da außer Alizarin bisher keine einzige der vielen Gastsubstanzen strukturell aufgeklärt worden ist. Die vorzügliche »partielle« Isomorphie des Alizarins mit Mekonsäure und die im folgenden Abschnitt wiedergegebenen kristallographisch-optischen Untersuchungen (III) lassen aber vermuten, daß die »partiell-isomorphe« Modifikation der Alizarinstruktur zum wenigsten sehr nahe kommt. Insbesondere dürfte die Orientierung der Molekülebenen aller wirksamen Gastkomponenten parallel (001)-Mekonsäure für die partiell-isomorphe Modifikation charakteristisch sein. Zur Klärung dieser Frage waren also weitere Gastkomponenten kristallo-

graphisch und strukturell zu untersuchen. Leider erwiesen sie sich allgemein als wenig kristallisationsfreudig, so daß es bisher nur in zwei Fällen gelang, brauchbare Kristalle zu züchten, und bei diesen mußte noch damit gerechnet werden, daß sie im allgemeinen nicht die gesuchten »partiell-isomorphen« Modifikationen waren¹⁾.

β) Purpurin. Das Untersuchungsergebnis nebst Gegenüberstellung mit den entsprechenden Daten von Mekonsäure und Alizarin enthält Tabelle IX (Näheres s. III).

Tabelle IX. Partiell-isomorphes Mischsystem:

	Mekonsäure rhombisch	Purpurin rhombisch	Alizarin rhombisch
a (Å)	19,5	20,3	21,0
b (Å)	16,0	8,0	$77,4 = 4 \cdot 19,4$
c (Å)	6,48	6,73	3,75
—	$b/a = 0,821$	$2b/a = 0,795$	$a/b = 0,814$
z	8	4	$24 = 3 \cdot 8$
V_{Mol} (Å ³)	253	271	254
Wachstums-Habitus	nadelig // c	nadelig // c	nadelig // c
Opt. Bezugsrichtung	n_a'' // c	n_a' // a' // c	n_a // a // c
Molebene	\sim // 001	\sim // 001	\sim // 001

Die Tabelle zeigt also, daß Mekonsäure und Purpurin schon bei parallelachsiger Orientierung vorzügliche metrische Analogien aufweisen, wenngleich in etwas anderer Art als Mekonsäure und Alizarin. Bemerkenswert ist weiter, daß:

c -Purpurin nicht ganz $2 \times c$ -Alizarin und
 $2b/a$ der Purpurinzelle fast genau a/b Alizarin.

Bei Mitberücksichtigung des Wachstumshabitus und der optischen Eigenschaften läßt sich weiter vermuten, daß auch im Purpuringitter die Molekülebenen etwa // 001 liegen und daß es raumzentriert oder in ähnlicher Packung kristallisiert ist. Eine Äquatorschichtebenaufnahme nach Schiebold-Sauter um c -Purpurin ergab in Übereinstimmung mit letzterer Vermutung die folgenden Reflexe bzw. Auslöschungen (die aber auch mit 001-Zentrierung verträglich sind):

$h00$ und $0k0$: nur in geraden Ordnungen

$hk0$: in allen Ordnungen; $hk0$ nur für $h + k = 2n$.

1) Siehe C. Weygand, Polymorphensystem (19).

Die Purpurinzelle läßt sich also aus der des Alizarins ableiten durch Einschaltung einer weiteren Moleküllage // 001, nebst gleichförmiger Aufweitung der 001-Packung des Alizarins nach a und b und entsprechender Verkürzung des äquivalenten Packungsabstands nach c (3,37 Å statt 3,75 Å).

Beide Farbstoffgitter weisen also trotz der wahrscheinlich durch die dritte OH-Gruppe bewirkten Assoziationsänderungen in den Hauptzügen doch starke Gemeinsamkeiten auf und erfüllen beide, wenngleich in etwas verschiedener Weise, aufs beste die Forderungen der gesuchten »partiell-isomorphen« Modifikation! Hieraus wäre also der Schluß zu ziehen, daß die Gastkomponenten keineswegs sämtlich »isostrukturell« im Mischverband enthalten sein müssen, sondern daß sie auch im Mischverband verschiedene, wenngleich in gewissem Sinne verwandte, Strukturen besitzen können (Partielle Morphotropie im Sinne P. v. Groths). Eine Nachprüfung dieser Folgerung war bisher noch nicht möglich.

γ) 1,8-(OH)₂-Anthrachinon. Diese Gastkomponente kristallisierte aus Azeton in schönen rektangulären, orangefarbenen Täfelchen, die sich goniometrisch und röntgenographisch als tetragonal erwiesen. Sie waren optisch stark positiv, also $n_{\gamma} \perp$ zur Tafelenebene. Hiernach liegt also eine von den bisherigen gänzlich abweichende und für Strukturvergleiche unbrauchbare Molekülpackung vor. Die konoskopische Untersuchung ergab weiter, daß diese Kristallart trotz der einheitlichen Röntgeninterferenzen optisch nicht homogen ist, sondern in einzelnen Bereichen optisch einachsig, in anderen aber optisch zweiachsig mit bereichsweise wachsender Größe des Achsenwinkels und sektorenweise wechselnder Orientierung der Spur der Achsenebene. Es liegt also keine homogene Kristallart vor, sondern ein mimetischer Vielling. Im Verlauf der Suche nach dem weniger hochsymmetrischen homogenen Einzelindividuum dieses Viellings, als möglicher »partiell-isomorpher« Modifikation, gelang es aus Eisessig äußerst dünne, haarförmige Kriställchen zu erhalten, die jedenfalls morphologisch und optisch die gewünschten Eigenschaften aufwiesen: nadeliger Wachstumshabitus mit $n_a' // a' //$ Nadelachse. Für eine kristallographisch-röntgenographische Untersuchung waren die Härchen leider viel zu dünn.

δ) Zur räumlichen Toleranz der partiell-isomorphen Mischbarkeit. — War es somit also noch nicht möglich, eine größere Anzahl der wirksamen Gastkomponenten aufzuklären und Eigenschaften und Verwachsungsgesetz der »partiell-isomorphen« Modifikation bzw. Modifikationen im einzelnen festzulegen, so läßt sich auf dem Wege über die Bestimmung des molekularen Volumenzuwachses infolge Einbaus von OH bzw. NH₂ bzw. CH₃ in das Anthrachinonmolekül

doch die »räumliche Variationsbreite« der partiell-isomorphen Mischbarkeit mit guter Näherung abschätzen. Die Unterlagen hierfür bringt Tabelle X.

Tabelle X. Raumbedarf unpolar gebundener Gruppen.

Substanz	$V_{\text{Mol}}^{(1)}$	Molzuwachs
9,10-Anthrachinon	239 Å ³	—
1,2-(OH) ₂ -Anthrachinon	254 „	7,5 Å ³
1,8-(OH) ₂ -Anthrachinon	256 „	8,5 „
1,2,4-(OH) ₃ -Anthrachinon	270 „	10 „
Naphthalin-β-Naphthol ²⁾	} Neuhaus a. a. O. 25	8 Å ³ je OH
Naphthalin-β-Naphthylamin ²⁾		14 „ je NH ₂
Naphthalin-β-CH ₃ -Naphthalin ²⁾		28 „ je CH ₃

1) Näheres s. B IIIa.

2) Da gute Werte für NH₂ bzw. CH₃ noch fehlen, sind die entsprechenden Werte der verwandten Naphthalin-Gruppe (25) eingesetzt worden.

Berechnet man mit Hilfe der vorstehenden Raumbedarfswerte den molekularen Raumbedarf der einzelnen Gastsubstanzen und vergleicht diese Werte mit V_{Mol} -Mekonsäure = 253 Å³ als Grundwert, so ergibt sich:

1. Alle einbaufähigen Mono-, Di- und Triabkömmlinge, sowie die Tetraoxy-Abkömmlinge verbleiben innerhalb einer Toleranzgrenze von $\pm 10\%$ des molekularen Volumens des Trägermoleküls.
2. Insbesondere liegen alle gut einbaufähigen Mischpartner (st und stst der Tab. VIII) innerhalb dieser Toleranzgrenze. Das entspricht etwa der räumlichen Toleranz, die auch bei gut mischbaren echt isomorphen Substanzen beobachtet wird.
3. Die idealste Volumenübereinstimmung besteht für Dioxy- und Monomethoxy-Abkömmlinge. Beste Mischbarkeit wurde im allgemeinen aber für Gruppen mit 5—9% Übervolumen gefunden: Monomethylamino-, Trioxy-, Di- und Triamino-Abkömmlinge. Die Ursache für diese Diskrepanz kann, wie bei entsprechenden Erscheinungen der echten Isomorphie, nur energetischer Natur sein. Hierauf wird unter B IV näher einzugehen sein.

b) Mekonsäure — Azobenzolgruppe.

Der einfache Chemismus, die vorzügliche Kristallisierbarkeit und die gute Mischbarkeit mit Mekonsäure ließen die Wahl nächst Alizarin auf Chrysoidin als Gastkomponente fallen. Alle Erfahrungen und Untersuchungen ergaben jedoch bald, daß sehr wahrscheinlich nicht Chrysoidin, sondern seine freie Base (*p*-, *o*-Diaminoazobenzol) im Mischverband vorliegen dürfte. Es gelang jedoch bisher nicht, diese letztere in Form solcher

Kristalle zu erhalten, daß eine kristallographisch-röntgenographische Untersuchung mit Spezialmethoden möglich gewesen wäre. Die eigene Beobachtung, daß Mekonsäure auch mit Methylrot prachtvoll tief gefärbte Mischsysteme bildet, führte dann auf den Gedanken auch das Azobenzolmolekül systematisch zu substituieren und seine Abkömmlinge auf ihre Fähigkeit zur Mischbarkeit mit Mekonsäure zu untersuchen. Das Ergebnis war durchaus positiv, wie die 16 neuen Mischsysteme der Tabelle XI zeigen.























Wie letztere Tabelle lehrt, sind die wirksamen Gastkomponenten der Azobenzolreihe nach Chemismus und Raumbedarf erheblich verschiedenartiger als die der Alizarin-Gruppe. Allen gemeinsam ist zunächst lediglich das Azobenzolgerüst, während im übrigen aktive Gruppen verschiedenster Natur, Zahl, Größe und Stellung vorhanden sein können. Diese Gruppen sind z. T. so großräumig, daß kaum mehr erwartet werden kann, daß der Raumbedarf all dieser Gastmoleküle innerhalb einer erträglichen Toleranzbreite noch gleich ist. Statt einfacher Volumengleichheit wird bei einem Teil von ihnen zweifelsohne nur noch polymere Gleichheit auch der Molekülräume anzunehmen sein. — Für eine Diskussion dieser Frage fehlt es zur Zeit jedoch noch an Unterlagen.

Außer dem Azobenzolgerüst besitzen auffallenderweise alle wirksamen Gastkomponenten aber noch eine OH - bzw. NH_2 - bzw. eine methylierte OH - bzw. NH_2 -Gruppe in para-Stellung; wobei die Güte des Einbaues bei sonst gleichbleibendem Molekül, nach der Reihe $OH-NH_2-N(CH_3)_2$, also wieder mit der Stärke der polaren Aufladung gegen Mekonsäure, steigt. Zur weiteren Untersuchung des Stellungs-einflusses wurden Mischversuche mit folgenden Substanzen ausgeführt: *m*- OH -Azobenzol; *m*- $CH_3 \cdot O$ -Azobenzol; *o*- OH -Azobenzol. Das Ergebnis mit ersterer und letzterer Substanz war bei Benutzung der verschiedensten Lösungsmittel negativ, während $CH_3 \cdot O$ -Azobenzol sich sehr schwach pleochroitisch in Mekonsäure einbauen ließ (blaßgelb). Ganz im Gegensatz hierzu waren *p*- OH -Azobenzol und besonders *p*- $CH_3 \cdot O$ -Azobenzol, wie Tabelle VIII zeigt, sehr gut mischbar. Auch hieraus erhellt also die besondere Bedeutung der angegebenen aktiven Gruppen in para-Stellung sowie die Verstärkung der Einbaufähigkeit infolge von Steigerung der polaren Aufladung der aktiven Gruppen (Näheres hierzu s. B IV d).

Alle Mischsysteme auch dieser Gruppe waren homogen gefärbt und ausgesprochen pleochroitisch. Die Intensität der Färbung, also die Güte der Mischbarkeit, ist wiederum durch die Bezeichnungen s, m, st usw. angedeutet.

Die kristallographisch-optische Untersuchung ergab, daß der aktive Einbau der Farbkomponente auch bei all diesen Systemen nicht nach 001, sondern allgemein nach 0*kl*- bzw. *hkl*-Flächen der Mekonsäure erfolgt

Tabelle XI. Partiell-isomorphe Mischsysteme:
Mekonsäure, Phthalsäure — Azobenzolabkömmlinge.

Gastsubstanz	Absorptionsfarbe	
	Mekonsäure	Phthalsäure
Azobenzol p  $\cdot N=N \cdot$  p'	negativ	negativ
1. p -OH-Azobenzol = p -OH-X	m gelborange	s gelb
2. p -NH ₂ -X	m rosa	s orange
3. p -N(CH ₃) ₂ -X	st rot	m orange
4. Diazoamidobenzol	st rosa	m rosa
5. ¹⁾ $H_2N \cdot$  $N=N \cdot$  Chryso- idinbase	st braun	st braun
6. p -NH ₂ , p' -SO ₃ H-X	m rosa	m orange
7. ¹⁾ p -N(CH ₃) ₂ , p' -SO ₃ H-X Helianthin	m karmin	st karmin
8. p -N(CH ₃) ₂ , o' -COOH-X Methylrot	stst rot	stst rot
9. p,o -(OH) ₂ , p' -SO ₃ H-X Tropäolin O	st braun	st braun
10. $HO \cdot$  $N=N$  Alizarin gelb 2 G	st gelb	ss gelb
11. H_2N  $N=N \cdot$ 	st rotorange	st orange
12. $H_2N \cdot$  $N=N \cdot$  OH	st rotbraun	st rotbraun
13. $H_2N \cdot$  $N=N \cdot$  SO ₃ H	ss rosa	ss orange
14. H_2N  $\cdot N=N \cdot$  SO ₃ · NH ₂ Prontosil rubrum	stst braun	stst braun
15. $HO \cdot$  $N=N \cdot$  O · C ₂ H ₅ Alizarin gelb 5 G	m gelb	ss gelb
16. (CH ₃) ₂ N ·  $N=N$  SO ₃ · CH ₃	s rosa	s rosa
17. $H_2N \cdot$  $N=N$  SO ₃ H	s rosa	st rotbraun
18. H_2N  $\cdot N=N \cdot$  O · CH ₃	m weinrot	s violett

1) Von O. Lehmann bereits gefunden und als Chrysoidin bzw. Methylorange angegeben.

Ob diese letzteren Einbauflächen mit jenen der Alizaringruppe völlig identisch sind, kann noch nicht angegeben werden, ist aber unwahrscheinlich. Allgemein ist jedoch, wie im System Phthalsäure—Methylrot gefunden, nicht nur mit einem oder einzelnen affinen Netzebenenpaaren als Verwachsungsebenen zu rechnen, sondern mit affinen Zonenbereichen, wie schon die Tendenz nahezu aller dieser Systeme zu gerundetem Wachstum der einbauenden Mekonsäureflächen anzeigt (Näheres s. B III). Zum Nachweis der vermutlichen partiell-isomorphen Beziehungen der Glieder der morphotropen (Groth) Azobenzolgruppe mit Mekonsäure wäre wiederum die Kenntnis ihrer Kristallstrukturen notwendig. Bis auf Methylrot (18c) und *p*-Aminoazobenzol (Strukturbericht d. Z. Kristallogr.) haben die genannten Farbstoffe aber noch keinerlei kristallographische oder röntgenographische Untersuchung erfahren, und letztere zwei Gastkomponenten sind für einen Strukturvergleich nicht sehr günstig, Methylrot, weil es sehr niedrig symmetrisch kristallisiert (triklin), recht allgemeine Lage der Moleküle in der Zelle aufweist und wegen sehr starker Absorption auch optisch schlecht orientierbar ist, und *p*-Aminoazobenzol, weil es ausweislich des Mischungstestes und in Übereinstimmung mit einer überschlägigen Berechnung von Länge und Volumen des Einzelmoleküls mit Hilfe allgemeiner Struktur- und Abstandsdaten schon nahe der Toleranzgrenze der Mischpartner dieser Reihe liegt (Näheres s. 31). Es wurden daher auch aus dieser Gruppe einige geeignet erscheinende Gastkomponenten in Untersuchung genommen, wobei wiederum die Züchtung brauchbarer Kristalle größte Schwierigkeiten bereitete. Bisher gelang nur die Aufklärung der gut einbaufähigen Gastkomponente Nr. 11. Ihre Zellendaten bringt Tabelle XII.

Tabelle XII. Partiell-isomorphes System.

System	Mekonsäure	$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$
		rhomb. bzw. mkl.
<i>a</i>	19,5	12,9 // <i>a</i>
<i>b</i>	16,0	$10,6 \cdot \frac{3}{2} = 15,9$
<i>c</i>	6,48 // <i>a</i> ¹⁾	18,5
$\angle \beta$	90°	90 bzw. $\sim 90^\circ$
<i>V</i> _{Zelle}	2022 Å ³	2520
<i>V</i> _{Mol}	253 Å ³	315 ($\cdot \frac{3}{4} = 238$)

Die metrischen Beziehungen zwischen beiden Zellen sind auch hier ausweislich der Tabelle wiederum vorzüglich, doch bestehen, wie beim

¹⁾ *a* des Mischsystems.

System Kaliumsulfat—Ponceaurot gefunden, zwei metrisch durchaus gleichwertige Zuordnungsmöglichkeiten:

c-Mekonsäure sehr genau $\frac{1}{2} \times a$ -Farbstoff oder
a-Mekonsäure sehr genau $\frac{3}{2} \times a$ -Farbstoff.

Mit Hilfe der Absorptionseigenschaften der freien Kristallart des Gastes und der des Mischsystems gelang es jedoch auch in diesem Falle unschwer die Entscheidung dahingehend zu treffen, daß im Mischverband die erstere Orientierung vorliegt. Der Faktor $\frac{3}{4}$ für das dem Mekonsäuremolekül äquivalente Farbstoffvolumen ist auch hier keineswegs konstruiert, sondern ergibt sich aus den Einzelverhältnisswerten der einander zugeordneten Zellenlängen ($\frac{3}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{3}{4}$).

c) Phthalsäure als Trägerkristall für Azobenzolabkömmlinge.

Die vorzügliche partiell-isomorphe Mischbarkeit von Methylrot mit Mekonsäure und Phthalsäure ließen vermuten, daß Phthalsäure auch mit anderen Gastkomponenten der Azobenzolgruppe dilute Mischsysteme zu bilden vermag. Der Versuch bestätigte diese Vermutung in unerwartetem Maße und zeigte, daß mit zwei Ausnahmen (Nr. 10 u. 15 der Tab. XI) alle Gastkomponenten der Tabelle XI zugleich auch mit Phthalsäure gut zusammen zu kristallisieren vermögen, und zwar im allgemeinen in etwa gleichem Maße.

Auch diese Mischsysteme waren optisch homogen und ausgeprägt pleochroitisch. Auf strukturelle Verwandtschaftsbeziehungen der Partner dieser Gruppe mit Phthalsäure kann jedoch noch nicht näher eingegangen werden, da diese infolge der geringen Symmetrie der Phthalsäure und der sehr allgemeinen Lage der Phthalsäure-Doppelmoleküle in der Zelle weniger durchsichtig sind als bei den entsprechenden Systemen der Mekonsäure.

Es lag nunmehr nahe, Phthalsäure auch mit den Gliedern der Anthrachinongruppe zusammen kristallisieren zu lassen. Die bisherigen Versuche hierzu erbrachten ein uneinheitliches Ergebnis. Teilweise gelang der Einbau, teilweise gelang er nicht. Aber auch in den positiven Fällen bestanden deutliche Unterschiede gegenüber der Mekonsäure als Trägerkristall. Schon hieraus dürfte der Schluß zu ziehen sein, daß der Einbaumechanismus bei beiden Trägerkristallen nicht genau derselbe ist und daß das gleichartige Verhalten beider Trägerkristalle zur Azobenzolgruppe im Gegensatz zur Anthrachinongruppe auf teils gleichartigen, teils abweichenden Strukturelementen, beider Trägerkristalle beruht.

d) Partiell-isomorphes System Mekonsäure — Methylenblau.

Schon Lehmann machte bekannt, daß Mekonsäure Methylenblau dilut aufzunehmen vermag. Eine Wiederholung dieses Versuches aus Wasser-Isopropylalkohol-Lösung bestätigte den Lehmannschen Befund. Die ausfallenden Mekonsäurekristalle waren tiefblau gefärbt und ausgeprägt pleochroitisch: tiefblau — hellblau. Da beide Kristallarten nunmehr bekannt sind, lag eine Gegenüberstellung der Zellendaten nahe. Sie ergab, wie Tabelle XIII zeigt, wiederum recht gute metrische Analogien pseudodreidimensionaler Natur. Eine genauere Untersuchung des Systems konnte noch nicht durchgeführt werden.

Tabelle XIII. Partiell-isomorphes System.

	Mekonsäure (rhomb.)	Methylenblau (mkl.)
<i>a</i>	$19,5 : 2 = 9,75$	9,5
<i>b</i>	$16,0 \cdot 2 = 32,0$	31,3
<i>c</i>	6,48	$c' \sim 6,85$
<i>V</i> _{Zelle}	2022 \AA^3	2028 \AA^3
<i>V</i> _{Mol}	253 \AA^3	$507 : 2 = 253 \text{ \AA}^3$
$\angle \beta$	90°	97°

II. Orientierte Verwachsungen partiell-isomorpher Kristallarten.

Bei der Natur der orientierten Verwachsungen als »partiell-isomorphe« Systeme mit lediglich 1—2-dimensionalen metrischen, energetischen und Impffbeziehungen, d. h. also als Vorstufe der pseudodreidimensionalen, wie der echt-isomorphen Mischbarkeit, müßten die Partner pseudodreidimensionaler Mischsysteme, wie jene der echt-isomorphen, stets auch orientiert miteinander verwachsen können. Beide Arten von Mischsystemen sollten sich hinsichtlich der Verwachsungsfähigkeit nur dadurch voneinander unterscheiden, daß echt-isomorphe nach allen, partiell-isomorphe hingegen nur nach einzelnen, den affinen, Netzebenen bzw. Gitterlinien orientiert zu verwachsen vermögen. Die Richtigkeit dieser Folgerung konnte an einer kleineren Anzahl von Systemen bereits bestätigt werden. Als Netzebenen des Trägers wurden bisher nur (100)-Mekonsäure und (010)-Phthalsäure benutzt. Ergebnisse:

a) Orientierte Abscheidungen auf (100)-Mekonsäure.

1. Methylrot ließ sich aus Azeton-Alkohol-Wasser in Form orientierter Bereiche und feinsten Nadelchen auf (100)-Mekonsäure zur Abscheidung bringen. Orientierung: Längszone, gleich Richtung stärkster

Absorption c' der Nadelchen, $//b$ -Mekonsäure. Querrichtung, gleich Richtung schwächster Absorption a' der Nadelchen, $//c$ -Mekonsäure. Das ist also dieselbe Orientierung der Absorptionsachsen, wie für das Mischsystem gefunden wurde (Fig. 7). Leider ließ sich die Lage der Ab-

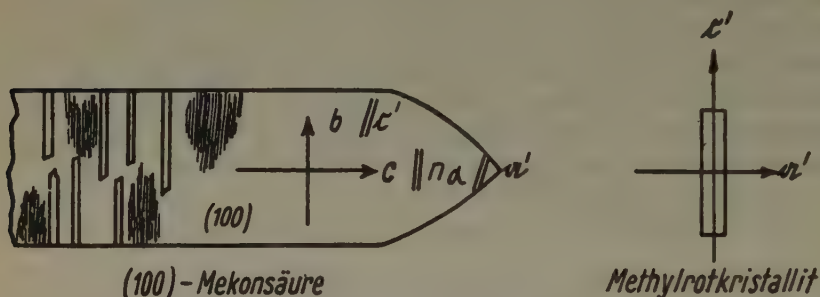


Fig. 7. Methylrot auf Mekonsäure.

sorptionsrichtungen innerhalb der Methylrotzelle wegen der zu starken Lichtabsorption nicht festlegen und die zu fordernde metrische Analogie von Träger und Gast demgemäß nicht nachprüfen.

2. Mit *p*-Amino-, *m*-, *o*'-Methyl-Azobenzol erhielt ich aus Propylalkohol-Wasser orientierte Bereiche des Farbstoffs auf (100)-Mekonsäure, sowie Fortwachsung nach (010)-Mekonsäure. Die Absorptionsachsen dieser orientierten Schichten des Fremdstoffs lagen wiederum streng parallel jenen des Mischsystems, also

a -Farbstoff $//c$ -Mekonsäure sowie c' -Farbstoff $//b$ -Mekonsäure.

Dem entspricht gemäß Tabelle X:

$12,9 \text{ \AA} = 2 \times 6,45$ des Farbstoffs $// 6,48 \text{ \AA}$ der Mekonsäure und c' -Farbstoff (= b -Farbstoff?) $// b$ -Mekonsäure = $16,0 \text{ \AA}$.

Frei kristallisierte, aufgewachsene und eingewachsene Farbstoffsubstanz sind also streng parallel orientiert.

3. 1,2,4-Triamino-Anthrachinon bildet aus Azeton-Alkohol auf (100)-Mekonsäure orientierte zusammenhängende Bereiche und feinste lanzettförmige Kristallite. Die Orientierung der Abscheidung zur Trägerfläche war in beiden Fällen dieselbe, a -Farbstoff = Querrichtung der Lanzettchen parallel c -Mekonsäure und c' -Farbstoff = Längszone der Nadelchen parallel b -Mekonsäure. Die Wachstumstracht des Gastes ist unter dem Einfluß der Trägerfläche also stark geändert. Die Orientierung hingegen entspricht wiederum genau jener desselben Farbstoffs im einge-

bauten Zustände (Fig. 8). Die Strukturdaten des Farbstoffs sind leider noch unbekannt, so daß die metrischen Beziehungen nicht nachgeprüft werden konnten.

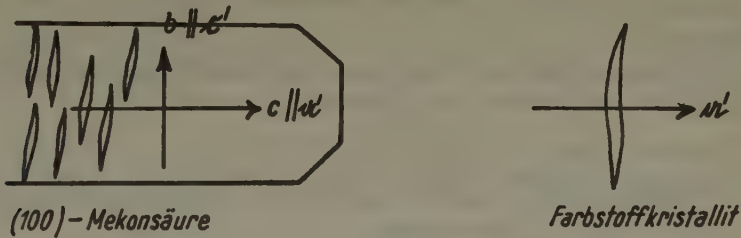


Fig. 8. 1,2,4-Triaminoanthrachinon auf Mekonsäure.

4. Ähnliche orientierte Abscheidungen, Fortwachsungen bzw. Aufwachsungen auf (100)-Mekonsäure erhielt ich mit 1,2-Diamino-Anthrachinon, Methylaminoanthrachinon (aus Amyläther) und Prontosil rubrum (Nr. 14 der Tab. XI). Auch in diesen Fällen war die Orientierung der aufgewachsenen Fremdschubstanz stets gleich jener des eingebauten Farbstoffs. Die Strukturdaten dieser drei Farbstoffe sind noch unbekannt.

5. Eine abweichende orientierte Verwachsung beobachtete ich bei Helianthin — Mekonsäure. Ersteres bildete mehrfach etwa quadratförmige Blättchen, die mit einer Seite auf (011)-Mekonsäure aufgewachsen waren, derart, daß die Auslöschungsrichtungen und die Richtungen geringster Lichtbrechung bzw. Absorption in beiden Fällen parallel verliefen (Fig. 9). Wiederum ist die Orientierung des aufgewachsenen Kristalles gleich jener des eingebauten Farbstoffs. Der orientierende Einfluß geht in diesem Falle aber nicht von (100)-, sondern von (011)-Mekonsäure aus. Eine Prüfung der entsprechenden metrischen Verhältnisse konnte mangels Kenntnis der Helianthinstruktur noch nicht vorgenommen werden.

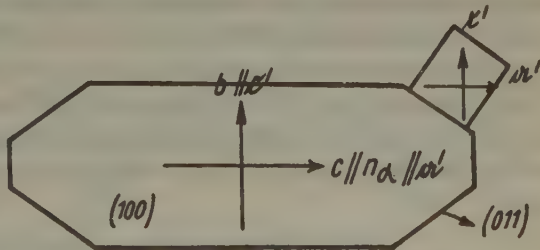


Fig. 9. Helianthin auf (011)-Mekonsäure.

b) Orientierte Aufwachsungen auf (010)-Phthalsäure.

1. Prontosil rubrum bildet auf (010)-Phthalsäure parallel orientierte, lanzettförmige Kristallite, deren Längsachsen sämtlich parallel

einer Auslöschungsrichtung der Phthalsäure orientiert waren, so daß Wirt und Gast auch hier stets streng zugleich auslöschten. Absorptionsachsen und Orientierung der aufgewachsenen Kristallite waren genau entsprechend der eingebauten Substanz. Die Struktur des Gastes ist zur Zeit noch unbekannt.

2. Weitere orientierte Abscheidungen auf (010)-Phthalsäure gelangen mit Methylrot und *p*-Amino-, *m*-, *o*'-Methyl-Azobenzol.

c) Folgerungen.

Für alle bekannt gemachten orientierten Verwachsungen bzw. Abscheidungen gilt nach Vorstehendem:

1. Die Aufwachsungen besitzen dieselbe Orientierung der Absorptionsachsen zum Trägerkristall, wie die gleiche Gastsubstanz in eingebautem Zustand.

2. Aufwachsungen und Einwachsungen löschen in allen beobachteten Fällen stets zugleich mit dem Trägerkristall aus.

Die genannten Gastsubstanzen bilden also nachweislich selbständige Kristallarten, die mit Mekonsäure und Phthalsäure »partiell-isomorph« sind und deren orientierter Einbau in den Träger die beobachteten Eigenschaften der zugehörigen Mischsysteme voll erklären würde. Die öfter diskutierte Annahme der orientierten Einlagerung lediglich von einzelnen Farbstoffmolekülen (9, 15—17), die nur durch die Metrik des Trägergitters, also nur passiv, eine kristalline Anordnung im Raume erhalten haben (Solutions solides Gauberts) ist hiernach also zum wenigsten wenig wahrscheinlich (weiteres s. B V). Die vorstehenden Ergebnisse sprechen vielmehr recht eindeutig für den orientierten Einbau der Farbstoffsubstanz in Form kleinster Kristallitbereiche (18a—d), ein Einbau, der, wie bei echt-isomorphen Substanzen, derart eng und innig ist, daß ein Mischsystem mit einheitlichem optischem Bezugssystem entsteht.

III. Kristallkundliche Untersuchungen.

a) Untersuchung einzelner Komponenten der partiell-isomorphen Systeme.

1. Mekonsäure-Trihydrat.

Summenformel: $C_7H_{10}O_{10}$; Strukturformel s. Tabelle I; Molekulargewicht: 254; spez. Gew. (18°) = 1,65₀ (Schwebemethode; Thoulet'sche Lösung); Aussehen: farblose, leicht perlmutterglänzende Blättchen und Lineale. Die kristallographischen Daten P. Gauberts (s. Groths Handbuch V) fand ich bestätigt.

Ergänzende Messungen:

α) Optik:

$$n_\gamma(D) = 1,702 \pm 0,002; \quad n_\beta(D) = 1,676 \pm 0,002;$$

$$n_\alpha(D) \sim 1,385 \text{ (errechnet aus } 2 E_D = 48^\circ 55', n_\beta \text{ und } n_\gamma).$$

Orientierung: $c \parallel n_\alpha$; $b \parallel n_\beta$; $a \parallel n_\gamma$; Achsenebene = (010); spitze Mittellinie = $n_\alpha \parallel c$, also optisch negativ; $\Delta = n_\gamma - n_\alpha = 0,317$, also sehr hoch.

β) Feinbau: Zur Bestimmung der Zellendimensionen wurden Dreh- und Goniometerdiagramme nach Schiebold-Sauter angefertigt. Ergebnis:

$$c = 6,49 \text{ \AA} \text{ (Schichtliniendiagramm)}$$

$$b = 16,0 \text{ \AA} \quad "$$

$$a = 19,4 \text{ \AA} \quad "$$

$$c = 6,46 \text{ \AA} \text{ (\AA quatoraufnahme um } b)$$

$$a = 19,5 \text{ \AA} \quad " \quad " \quad b$$

$$b = 15,9 \text{ \AA} \quad " \quad " \quad c$$

$$a = 19,6 \text{ \AA} \quad " \quad " \quad c$$

Bestwerte: $a = 19,5 \text{ \AA}$; $b = 16,0 \text{ \AA}$; $c = 6,48 \text{ \AA}$; $V_{\text{Zelle}} = 2022 \text{ \AA}^3$; $V_{\text{Mol}} = 253 \text{ \AA}^3$; $z = 8$; wahrscheinlich einfach-rhombische Zelle.

Molekülorientierung.

Gemäß allgemeiner Erfahrungen ist Mekonsäure wie Phthalsäure im Kristallgitter zum wenigsten dimolekular anzunehmen. Bei Verknüpfung zweier Moleküle über je eine COOH -Gruppe gemäß Fig. 10

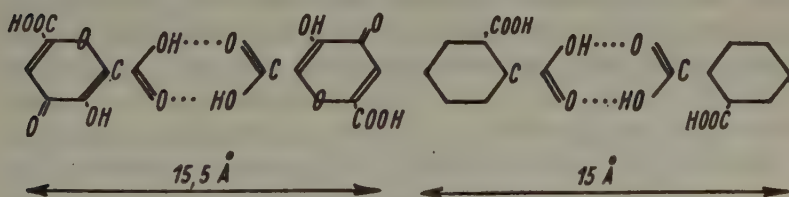


Fig. 10. Mekonsäure. Phthalsäure.

würden sich dann die folgenden Dimensionen für das Dimolekül ergeben: Langachse rd. $15,5 \text{ \AA}$, Dicke (D) rd. 6 \AA . Das entspricht gut der b -Achse und der c -Achse der Zelle. Eine Abschätzung der Molekülbreite kann wegen des nicht übersehbaren Einflusses der Hydratmoleküle, die sich vermutlich in erster Linie an den Ringsauerstoff anheften, nicht gegeben werden. Als Orientierung der zwei ersteren Dimensionen würde sich dann

ergeben, daß die Langachse (L) etwa parallel b der Zelle verläuft und daß die Ringebenen etwa parallel (001) liegen. Die Ebene der assoziierten COOH -Gruppen dürfte senkrecht zu (001) anzunehmen sein. Eine solche Lage der Moleküle würde in gutem Einklang stehen mit der vorzüglichen Spaltbarkeit $//$ (001), dem stark optisch-negativen Charakter mit $n_\alpha //$ (001) und der morphologischen Streckung \perp (001). Eine solche Form und Orientierung soll in vorstehender Arbeit zugrunde gelegt werden.

2. Phthalsäure.

α) Ergänzungsmessungen: Mit Hilfe der Einbettungsmethode wurden folgende Lichtbrechungswerte bestimmt:

$n_\alpha (D) = 1,45_5$ (in Paraldehyd + Benzol).

$n_\beta (D) = 1,76_2$ (Methylenjodid + Schwefel).

$n_\gamma (D)$ etwas größer 1,78 (Methylenjodid + Schwefel).

$2 V (D) \sim 34^\circ$ (mit Glimmerapertometermethode und n_β).

$\Delta = n_\gamma - n_\alpha =$ etwas größer 0,340, also sehr hoch; optisch-negativ.

β) Aus heißer, fuchsinhaltiger Lösung gewinnt man leicht tief violettrot gefärbte Phthalsäurekristalle mit folgendem Pleochroismus:

hellrotviolett $// n_\alpha$ der Phthalsäure,

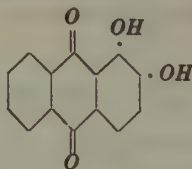
kräftig rotviolett $// n_\beta$ „

kräftig rotviolett $// n_\gamma$ „

Die Absorptionsachsen des Mischsystems und die Lichtbrechungsachsen des Trägers folgen qualitativ also der Babinetschen Regel, doch steht die Stärke des Pleochroismus in gar keinem Verhältnis zu der enormen Stärke der Doppelbrechung.

3. Alizarin.

a) Allgemeines: Kristallsystem: rhombisch-holoedrisch; Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$; Strukturformel:



Molekelgewicht: 240,1; spez. Gew. (18°): $= 1,54_0$; Farbe: hochrot.

b) Morphologie: 1—2 mm lange und $\frac{1}{2}$ mm dicke Nadelchen mit den Formen: (130), (110) (sie entsprechen den Grothschen Formen: (110) und (310); Näheres siehe weiter unten), sowie seltener (010) und (001). Meßwerte nach Groths Handbuch: (110)-(1 $\bar{1}$ 0) (d. i. in neuer Indizierung 130-130) $= 77^\circ 49'$; (310)-(3 $\bar{1}$ 0) (d. i. in neuer Indizierung 110-1 $\bar{1}$ 0) $= 30^\circ 0'$

Beide Werte wurden bestätigt. Die in Groths Handbuch angegebene vollkommene Spaltbarkeit nach (001) besteht jedoch nicht. Ich fand sie sehr mäßig. Bruch im übrigen ausgesprochen muschlig. Härte ~ 2 . Glanz: lebhaft glasartig.

c) Optik: Zweiachsig-negativ mit mittlerem bis großem Achsenwinkel. Achsenebene (010). Erste Mittellinie $= n_x // c =$ Nadelrichtung; zweite Mittellinie $= n_y // a$. Optische Normale $= n_z // b$. Doppelbrechung sehr hoch; n_x rd. 1,55; n_z und $n_y > 1,80$. Pleochroismus trotz der starken Doppelbrechung nur mäßig. Die Absorptionsachsen entsprechen der Regel von Babinet, also $n_x // a$, $n_z // b$, $n_y // c$. Für rd. 0,1 mm Dicke gilt: $a =$ gelb bis gelborange, b und $c =$ kräftig rotorange bis rot, und zwar c etwas stärker als b . Pleochroismus $c - b$ sehr gering, Pleochroismus $c - a$ und $b - a$ mäßig.

d) Kristallstruktur: In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit über »partiell-isomorphe Mischsysteme« (31) wurden die Zellendaten des Alizarins bereits angegeben zu $a = 21,0 \text{ \AA}$; $b = 25,8 \text{ \AA}$; $c = 3,75 \text{ \AA}$. Da das Verständnis des vorliegenden Mischungsmechanismus, wie insbesondere zahlreicher neuer orientierter Verwachsungen von Alizarin und anderen Anthracen-abkömmlingen auf anorganischen Trägergittern verschiedenster Art (Haloide, Oxyde, Sulfide; 32¹) $a - c$) eine intimere Strukturkenntnis, und zwar insbesondere die Kenntnis der Lage der aktiven Gruppen verlangt, so sind folgende weitere Spezialaufnahmen nach der Schiebold-Sautermethode angefertigt worden:

Äquator- und I. Schichtebenaufnahme um c ; Äquator-Schichtebenaufnahme um a und Drehaufnahme um $[130]$ -strukturell (d. i. $[110]$ nach Groth). Ihre Auswertung ergab die Notwendigkeit einer Verdreifachung der b -Achse; b also nicht $25,8 \text{ \AA}$, sondern $3 \times 25,8 = 77,4 \text{ \AA}$ und z demgemäß $3 \times 8 = 24$. Die Drehaufnahme um $[130]$ führte zu einer Periode von wahrscheinlich $25,0 \text{ \AA}$ ev. $50,0 \text{ \AA}$. Eine genaue Entscheidung war wegen des sehr geringen Schichtlinienabstandes trotz guter Justierung und gefilterter Strahlung nicht möglich. Hieraus folgt jedenfalls mit Sicherheit, daß die neue Zelle basiszentriert ist, also $I'_0 = C$.

Quadratische Form:

$$\sin^2_\alpha = 0,001343 k^2 + 0,00009634 k^2 + 0,04211 l^2.$$

Vorhandene Reflexe:

(hkl) nur für $h + k =$ gerade; $(hk0)$ nur für $h =$ gerade und $k =$ gerade; $(h0l)$ nur für $h =$ gerade; $(0kl)$ nur für $k =$ gerade. Das ergibt widerspruchlos die Raumgruppe $D_{2h}^{21} - Cmma$.

1) Schrifttumseinfügung bei der Korrektur.

Spezielle Auslöschungen: ($h00$) nur für $n = 4$; ($0k0$) nur für $n = 12$; ($00l$) nur für $l > 1$. Zusätzliche Pulveraufnahmen ergaben als weitaus intensivsten Reflex: (261) mit $d = 3,40 \text{ \AA}$. Weitere, intensivere Reflexe sind: 260 und 0.12.0. Die Herstellung der Pulverpräparate geschah sowohl durch Aufsublimieren von Alizarin auf rd. 0,2 mm dicke Glasfäden als auch durch Einfüllung gepulverten Materials in Markröhrchen. In ersterem Falle erhielt ich trotz 12-stündiger Belichtung nur ganz wenige Reflexe, in letzterem Falle sehr viel, doch waren sie bis auf wenige, die mit den nach dem ersteren Verfahren erhaltenen völlig übereinstimmten, sehr lichtschwach, verschwommen und dicht gedrängt, so daß eine einwandfreie Idizierung nicht möglich war (Cu-Strahlung mit Ni-Filter).

Orientierung der Moleküle in der Zelle:

Wachstumshabitus und optische Eigenschaften des Alizarins zusammen mit den gefundenen Abmessungen der Zelle und den aus Raumerfüllungszahlen zu errechnenden des einzelnen Moleküls machten es von vornherein wahrscheinlich, daß die Benzolebenen des Alizarinmoleküls parallel oder sehr nahe parallel (001) orientiert sind und ließen weiter vermuten, daß die Molekellangachse L nahe parallel a und die Breitachse B nahe parallel b liegt. Die weitere Orientierung folgt dann relativ leicht aus dem Auftreten von ($h00$) nur für $n = 4$; ($0k0$) nur für $k = 12$ und ($00l$) nur für $l > 1$, aus der Zentrierung von (001), der wahrscheinlichen Besetzung der Gitterpunkte $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0$, und der übertragend intensiven Streuung von (261). Damit tritt die Alizarinstruktur in nahe strukturelle und morphotropische (Groth) Beziehungen zur kürzlich bekannt gemachten Kristallstruktur des Anthrachinons (s. Strukturber. d. Z. Kristallogr. VI, 1941, 208), des Grundmoleküls des Alizarins. Für eine Weiterführung der Strukturbestimmung durch Intensitätsberechnungen bestand keine Notwendigkeit.

4. Purpurin (1,2,4-Trioxo-Anthrachinon).

Summenformel: $C_{14}H_6O_5$; Molekelgewicht 256,1; spez. Gew. (18°): 1,56₀ (Schwebemethode; Thouletsche Lösung). Trotz vielfacher Kristallisationsversuche gelang es lediglich, Purpurin in Form feinsten Nadelchen zu erhalten (max. Dicke rd. 0,1 mm). Trotz dieser Feinheit konnte die Zone der Nadelachse in einigen Fällen recht gut goniometrisch vermessen werden. Sie ergab: Der Querschnitt der Nadelchen ist rhombusförmig; der spitze Winkel des Rhombus beträgt $43^\circ 22'$. Das ergibt a/b bzw. $b/a = 0,397_6$.

Die mikroskopische Untersuchung wies für alle Flächen der Längszone gerade Auslöschung nach mit $a \parallel$ zur Nadelachse. $n_a \sim 1,54$; n_β

und n_y sehr hoch; Doppelbrechung also sehr stark; optisch zweiachsig-negativ. Pleochroismus: mittelstark mit $a // n_a$; d. i. $//$ Nadelachse und b und $c \perp$ Nadelachse.

Feinbau: Es wurde eine Schichtlinien- und eine Goniometeraufnahme (Äquator) um die Nadelachse = c angefertigt. Ergebnis:

c = Nadelachse = $6,73 \text{ \AA}$ (Schichtlinienaufnahme).

$b = 8,0 \text{ \AA}$; $a = 20,3 \text{ \AA}$ (Goniometeraufnahme um c).

Aus der Goniometeraufnahme folgt weiter, daß a und b senkrecht oder sehr nahe senkrecht aufeinander stehen. Das ergibt zusammen mit dem optischen Befund rhombische Symmetrie, zum wenigsten des Schwerpunktgitters. Die Zelle ist wahrscheinlich raumzentriert. Die Molekülebenen liegen etwa parallel (001). Näheres siehe B I a 3.

5. 1,8-Dioxy-Anthrachinon.

Die unter B I a 3 γ kurz beschriebenen, aus Azeton erhaltenen, tetragonalen orangefarbenen Täfelchen dieses Farbstoffs wurden genauer untersucht. Größe: $\sim 0,2 \text{ mm}$ dick und $1\text{--}2 \text{ mm}$ Kantenlänge. Spez. Gew. (18°) = $1,54_0$.

α) Morphologie: Die Kristalle waren allgemein nur von der rektangulären Tafelebene (001) und einer Doppelpyramide begrenzt. Sehr selten nur war ganz klein auch eine Pyramide der anderen Stellung vorhanden. Die morphologische Hauptpyramide soll mit Hinblick auf die Röntgenergebnisse als Pyramide II. Stellung ($h0l$) indiziert werden. Die goniometrische Vermessung von ($h0l$)-($h0\bar{l}$) ergab $40^\circ 24'$, die Vermessung von ($0kl$)-($0k\bar{l}$) ergab $40^\circ 11'$. Aus ersterem als dem besseren Wert errechnet sich: $a : c = 0,367_0$.

β) Optik: Die Tafelebene zerfiel optisch allgemein in 4 Sektoren gemäß Fig. 11. Die zentraleren Bereiche der Tafelebene waren im allgemeinen optisch einachsig bzw. nahe optisch einachsig und positiv. Nach dem Rande zu wurde das Achsenbild jedoch deutlich zweiachsig (bis etwa 20° für $2V$), wobei die Achsenebene die in Fig. 11 eingezeichnete, sektorenweise wechselnde Orientierung aufwies. Die Größe des Achsenwinkels

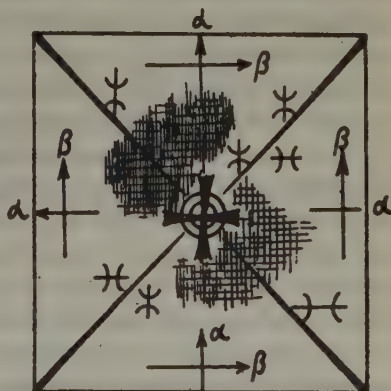


Fig. 11. 1,8-Dioxyanthrachinon (001);
 $n_y // c \perp (001)$.

wechselte innerhalb der Sektoren unregelmäßig und bereichsweise mit dem Maximum in den äußersten Randgebieten. Orientierung: Spur der Achsenebene $// n_x$; optische Normale $// n_y$; $n_z \perp (001)$. Öfter fand ich unregelmäßig umgrenzte Bereiche beginnender Entmischung der Einzelindividuen (feine Kreuzlamellierung der Fig. 11). Es liegt also kein homogener Einkristall vor, sondern ein mimetischer Vielling. Lichtbrechungswerte: ω wurde mit Hilfe der Einbettungsmethode zu etwas größer 1,78 bestimmt (in Methylenjodid + Schwefel). Da ε also noch wesentlich größer sein mußte, so kam für seine Bestimmung nur die indirekte Methode über die Bestimmung der Doppelbrechung $\varepsilon - \omega$ in Frage. Diese wurde durch Ausmessung der drei ersten Isochromaten des konoskopischen Bildes (33) mit Hilfe eines Fedorow-Tisches zu 0,163 gefunden (Na-Licht). ε (D) hiernach um 1,945.

Schon aus dieser Verteilung der Lichtbrechungswerte im Kristallraum folgt zwingend, daß die einzelnen chemischen Moleküle nicht parallel bzw. nahe parallel zueinander in der Zelle liegen können, wie bei Alizarin und Purpurin, sondern daß eine Lagerung vorliegen muß, bei der die ausgesprochenen Anisotropien des einzelnen chemischen Moleküls weitgehend kompensiert sind. Es kann somit von vornherein keine Verwandtschaft dieser Kristallart mit der Mekonsäurezelle mehr erwartet werden.

γ) Feinbau: Schichtlinien- und Äquatoraufnahmen nach dem Röntgengoniometerverfahren von Schiebold-Sauter ergaben:

Die Identitätsperioden in beiden Kantenrichtungen der Blättchen sind gleich, und zwar 5,73 Å (Schichtlinienaufnahmen). Eine Schichtlinienaufnahme um die Tafelnormale ergab $c = 31,2$ Å. Goniometeraufnahmen bestätigten diese Werte. Daraus folgt: $2a/c = 0,367$ (goniometrisch 0,3676); $V_{\text{Zelle}} = 1024$ Å³; $V_{\text{Mol}} = 256$ Å³ (V_{Mol} -Mekonsäure = 253 Å³!); $z = 4$; (001) ist nur in 4. Ordnungen vorhanden; die morphologische Hauptpyramide ist (104).

Bei diesen Dimensionen der Zelle findet die Moleküllängachse innerhalb (001) keine Unterbringungsmöglichkeit mehr, sondern muß irgendwie stark geneigt dazu liegen (s. auch Optik). Vorstehende Zelle ist der Mekonsäurezelle also nicht vergleichbar, partiell-isomorphe Beziehungen sind mithin nicht zu erwarten. Vergleichbar ist aber offenbar die unter B I 3 γ bereits erwähnte aus Azeton oder Eisessig erhaltene Modifikation. Ihre Kristalle waren für eine Untersuchung mit Spezialaufnahmen leider viel zu fein (s. auch B III 7).

Bemerkenswert ist, daß die Röntgendiagramme trotz der deutlichen optischen Mimesie der tafligen Kristallart völlig einheitlich waren. Die

Verzwilligung muß also schwerpunktmäßig noch im Bereich molekularer Dimensionen verharren.

6. *p*-Amino-, *m*-*o'*-Methyl-Azobenzol (Nr. 11, Tab. XI).

Den Angaben unter B I b sei hinzugefügt:

Summenformel: $C_{14}N_3H_{16}$; Mol-Gewicht: 225,1; spez. Gew. (18°) = 1,20.

Farbe: tiefbraun, leicht metallisch reflektierend; Form: beiderseits ausspitzen, ziemlich verrundete, sehr dünne Lineale bis etwa $1 \times \frac{1}{2} \times 0,2$ mm groß. Darstellung aus Propylalkohol + Wasser. Goniometrische Vermessungen waren wegen der starken Verrundungen nicht möglich, doch gelang die teilweise mikroskopische Winkelvermessung. Auslöschung parallel und senkrecht zur Längsachse bzw. symmetrisch. Pleochroismus deutlich: $a //$ Längsachse = hellbraun; $c' //$ Querachse = tiefbraun. Die gerade Auslöschung innerhalb der Linealebene (001) und die optische Zweiachsigkeit lassen nur noch rhombische oder monokline Symmetrie zu. Schichtlinienaufnahmen um die morphologische Längsachse ($= a$), die Querachse ($= b$) und die Ebenennormale c wiesen dicht besetzte Gittergerade auf mit den Identitätsperioden:

$a = 13,0 \text{ \AA}$; $b = 10,6 \text{ \AA}$; $c = 18,5 \text{ \AA}$. Die Symmetrie des Schwerpunktgitters ist mithin rhombisch (s. auch B I b).

7. Sonstige Bestimmungen.

Die »partiell-isomorphe« Mischbarkeit setzt nach Vorstehendem das Vorhandensein einer der Mekonsäurezelle «vergleichbaren» stabilen oder instabilen Modifikation des Gastes voraus, von der gemäß der Molekülpackung parallel 001-Mekonsäure bestimmte Packungseigenschaften und damit auch bestimmte kristallographische Eigenschaften erwartet werden müssen. Hierzu gehören insbesondere der nadlige Wachstumshabitus mit gerader Auslöschung und negativer Längszone, sowohl für die Lichtbrechung, wie für die Lichtabsorption. Da die Bestimmung der Röntgenperioden einer größeren Anzahl von Gastkomponenten aus zeitlichen Gründen und wegen der erheblichen Züchtungsschwierigkeiten bisher nicht möglich war, so ist statt dessen versucht worden, über die ausführlich untersuchten Gastkomponenten hinaus zum wenigsten die obigen kristallographischen Eigenschaften weiterer Gastkomponenten nachzuweisen. Hierbei war insbesondere darauf zu achten, daß das Lösungsmittel gleich jenem ist, aus dem die Mischsysteme bzw. die orientierten Abscheidungen gebildet worden waren, d. h. also im wesentlichen Wasser-Alkohol-Eisessig. Die mikroskopische Auswertung entsprechender Kristallisationen bestätigte bisher die Erwartung für die folgenden Farbstoffe:

1,8-Dioxyanthrachinon: Aus Eisessig-Wasser bzw. Propylalkohol-Wasser bildete sich ein Filz aus langen dünnen Kristallhäarchen $n_a' // a' //$ Haarachse. Pleochroismus: mittelstark; $a' =$ hellgelb, $c' =$ sattgelb.

1-Methylamino-Anthrachinon: lange, sehr dünne, tiefrote Leisten mit gerader Auslöschung und $n_a' // a' //$ Längsachse; Pleochroismus sehr schwach.

p-Dimethylamino-Azobenzol: rektanguläre Leisten mit gerader Auslöschung und $a' //$ Längszone = blaßgelb; $c' \perp$ dazu = tiefgelb. *p,o*-Aminoazobenzol (Base des Chrysoidins): tiefbraune, gedrungene Säulchen mit $a' =$ mittelbraun $//$ Säulenachse und $c' =$ tiefbraun \perp dazu.

1,4-Diamino-Anthrachinon: tief indigoblaue, leicht metallisch reflektierende, sehr dünne Blättchen bis Lineale mit gerader Auslöschung. $a' //$ Längszone = dunkelblau, $c' \perp$ dazu = schwarzblau.

p-OH-Azobenzol: rotbraune Säulchen mit gerader Auslöschung und mäßigem Pleochroismus: $a' //$ Längszone = hellgelb, $c' \perp$ dazu = hell bräunlichrot.

Die Möglichkeit zur Bildung einer Kristallart, die der Mekonsäurepackung »partiell-isomorph«, also vergleichbar ist, besteht hiernach offensichtlich für viele der angegebenen Gastsubstanzen. Für weitere Untersuchungen fehlte die Zeit. Sie dürften aber zweifelsohne noch mehr »partiell-isomorphe« Kristallarten unter den Gastsubstanzen zutage fördern. In scheinbar negativen Fällen dürften sie vom Träger induziert und damit erzwungen werden können.

b) Zur Kristallographie der Mischsysteme.

1. Darstellung: Als günstigstes Lösungsmittel für nahezu alle benutzten Substanzen erwies sich ein aus etwa 1 Teil Isopropylalkohol und 2 Teilen Wasser bestehendes Gemisch. Hierin wurden Träger und Farbstoff, jeder für sich, unter Erwärmen auf 50–60° gelöst und eine Mischung im Verhältnis von etwa 1 : 100 bzw. 1 : 1000 hergestellt. Ein Tropfen der ersteren Lösung wurde mit Hilfe eines Heiztisches (nach Weygand) auf dem Objektträger geeignet zur Kristallisation gebracht, letztere in kleinen Bechergläsern der langsamen Kristallisation überlassen (2–3 Tage). Im Verlauf der langsamen Kristallisation reicherte sich die Farbstoffsubstanz allgemein im auskristallisierenden Trägerkristall stark an. Diese Anreicherung führte bei gut einbaufähigen Gastkomponenten, sofern ihre absolute Menge nicht zu groß war, bis zur völligen Entfärbung der Lösung. Gastschubstanz und Trägerkristall besitzen also ganz spezifische Affinitäten zueinander. Recht allgemein ließ sich stärkerer Fremdstoffeinbau in

Mekonsäure als Träger durch Erhöhung des Isopropylanteils, stärkerer Fremdstoffeinbau in Phthalsäure durch Erhöhung des Wasseranteils der Mischlösung erzeugen.

Die eingebaute Farbstoffmenge ist im allgemeinen sehr gering und liegt etwa um 1—0,01% der Trägermasse. Sie läßt sich durch geeignete Versuchslenkung aber steigern und erreicht in einzelnen Fällen 10—20% der Gesamtmasse des Mischkörpers (z. B. Kobaltsalmiak bzw. Methylviolett — Mekonsäure). Zur Untersuchung der kristallographischen Besonderheiten der ausfallenden Mischsysteme sind jedoch fremdstoffarme Lösungen am geeignetsten, weil sie die Selektivität des Einbaus am besten zur Geltung bringen.

Im folgenden sollen die auf mikroskopischem Wege festgestellten Eigenschaften einiger ausgewählter Mischkristallisationen beschrieben werden.

2. Fremdstoffeinbau und Tracht: Sämtliche hier angegebenen, sowie auch einige weitere, chemisch völlig abweichende Gastkomponenten, z. B. Malachitgrün bzw. Methylviolett, lassen sich trotz vielfältigster Abwandlung des äußeren Erscheinungsbildes letztlich doch alle auf denselben Mechanismus des Fremdstoffeinbaus zurückführen. Das soll im folgenden an Hand einiger typischer Wachstumstrachten gezeigt werden.

Fig. 12a—c gibt drei Wachstumstrachten des reinen Trägerkristalls wieder. Fig. 13a—c und Fig. 14a—c stellen je 4 ebenflächige, Fig. 15a—d stellt 4 verrundete Wachstumstrachten partiell-isomorpher Mischsysteme mit Mekonsäure als Träger dar. Das Mischsystem, an dem die jeweilige Wachstumstracht besonders gut beobachtet wurde, ist unter der Figur verzeichnet. Hierbei sei sogleich betont, daß die jeweilige Tracht zwar z. T. fremdstoffspezifisch, z. T. aber nur Auswirkung der zufälligen Versuchsbedingungen und somit unspezifisch ist.

α) Fig. 13a—c: Tracht und Habitus normal; die Sektoren I (001) sind praktisch fremdstofffrei, die restlichen Sektoren haben eingebaut. Pleochroismus ist nur im Bereich dieser letzteren vorhanden, und zwar kräftig gefärbt // c-Mekonsäure, farblos \perp c. Durch Trachtänderung, die auch ohne Fremdstoffeinbau möglich ist (s. Fig. 12b und c), bilden sich (011)-Flächen und damit drei Sektoren. Starker Einbau nach (011) (= III), mäßiger Einbau nach Sektor II; kein Einbau nach (001). Auch Sektor II scheint nicht selber einzubauen, sondern durch Übergreifen der Sektoren (011) gewachsen zu sein (Fig. 13b). Ist das Frühstadium des Mekonsäure-Wachstums ohne Farbstoffeinbau erfolgt, etwa weil die Konzentration vor den wachsenden Kristallflächen die Abscheidungsübersättigung des Farbstoffs noch nicht erreicht hat, so ergibt sich ein Typus entsprechend Nr. 13c.

β) Fig. 14a—c. Die geradlinigen* Sektorengrenzen der Fig. 13a haben zur Voraussetzung, daß das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten (WG) der beteiligten Kristallflächen, d. h. der Längenbetrag ihrer Parallelverschiebung; gemessen auf der Flächennormalen, im Verlauf des Wachstums konstant bleibt (34—38). Das ist bei Kristallisationen aus reinen Lösungen bzw. bei unspezifischen Fremd-

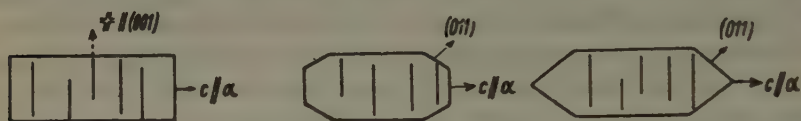


Fig. 12a—c: (100) — (Mekonsäure).

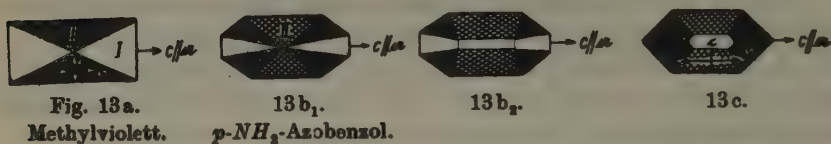


Fig. 13a.
Methylviolett.

13b₁.
p-NH₂-Azobenzol.

13b₂.

13c.

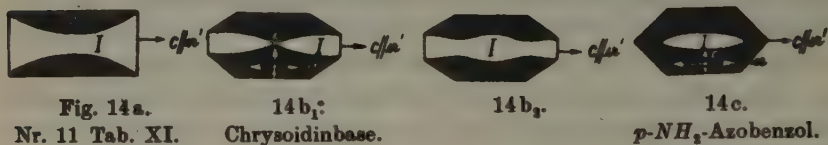


Fig. 14a.
Nr. 11 Tab. XI.

14b₁.
Chrysoidinbase.

14b₂.

14c.
p-NH₂-Azobenzol.

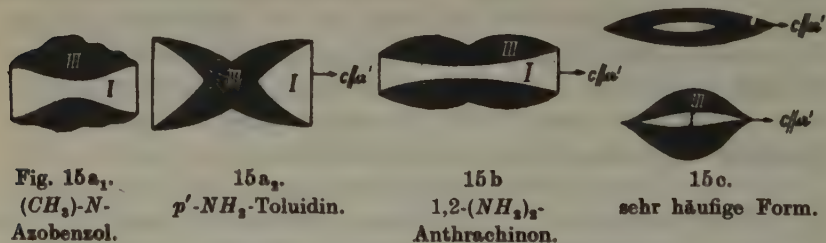


Fig. 15a₁.
(CH₃)-N-
Azobenzol.

15a₂.
p'-NH₂-Toluidin.

15b
1,2-(NH₂)₂-
Anthrachinon.

15c.
sehr häufige Form.

zusätzen selbst bei stärkeren Temperatur- oder Druckänderungen im allgemeinen auch der Fall. Es gilt im allgemeinen aber nicht mehr, wenn man der Mutterlauge spezifisch wirkende Fremdstoffe, wie die hier behandelten partiell-isomorphen Gastsustanzen, zusetzt. In diesem Falle muß sich mit dem Durchlaufen selbst eines kleineren Temperaturbereiches das Übersättigungsverhältnis der zwei Komponenten vor den wachsenden Trägerflächen und damit das Verhältnis der WG dieser Flächen stetig ändern, so daß die geradlinigen Sektorengrenzen der Fig. 13a in die gekrümmten Formen von 14a übergehen. Entsprechend wandeln sich die

Fig. 13b—c in 14b—c. In der Tat läßt sich 13a auch nur bei sehr geringen Fremdstoffzusätzen zur Lösung und sehr geringem Farbstoffgehalt des Trägerkristalls beobachten. Vermehrt man den Farbstoffgehalt in stärkerem Maße, so gehen auch die äußeren geradlinigen Umgrenzungen der Mischkristalle verloren und es bilden sich verrundete Formen, und zwar um so stärker und unregelmäßiger, je höher der Farbstoffzusatz zur Lösung ist. Das ergibt die Fig. 15a—c.

γ) Fig. 15a—c. Bei ihnen zeigt sich immer wieder, daß der orientierte Einbau sämtlicher Gastsubstanzen der Anthrachinongruppe, wie der Azobenzolgruppe, wie auch Malachitgrün, Methylviolet u. a. in erster Linie nach Flächen der Mekonsäure, die geneigt zur c -Achse liegen, erfolgt (s. insbesondere Fig. 13b). Die 001-Sektoren sind bei nicht zu hohen Fremdstoffgehalten der Lösung praktisch überhaupt farbstofffrei. Aber auch die Sektoren der Flächen der c -Zone scheinen die Gastsubstanz nicht aktiv einzulagern, sondern scheinen ihn, wie bereits erwähnt, durch seitliches Übergreifen der $0kl$ -Sektoren zu erhalten. Das läßt sich insbesondere gut beobachten, wenn $0kl$ -Flächen zunächst nicht vorhanden sind, wie bei Fig. 13b, 1 und 2. Im Gegensatz hierzu stehen die gleichmäßig gefärbten Gestalten 14b—c, die keinerlei Sektorenteilung II/III mehr erkennen lassen, weil der Oberfläche des Ausgangskristalls in diesen Fällen Flächenbereiche 010, 100 und $hk0$ fehlten und dieser nur noch als kontinuierliche Folge von geneigten Flächen wirkt. Auch die merkwürdigen Formen der Fig. 15a, 1 erklären sich einfach aus der Tendenz der geradlinigen Oberfläche 13a möglichst viel geneigte Flächenbereiche als Flächen bevorzugten Fremdstoffeinbaus zu schaffen. In der Tat finden sich die extremeren Formen 15a—c vornehmlich bei kräftigen Zusätzen stark wirksamer Gastkomponenten zur Lösung. (Z. B. Methylviolet, 1,4-Diamino-Anthrachinon, Methylrot, Prontosil u. a.)


Gerade der umgekehrte Effekt stellt sich ein, wenn man eine Form, wie z. B. 15c in eine schwach übersättigte Lösung des reinen Trägers bringt. Jetzt suchen sich alle Verrundungen schnellstens zurückzubilden unter Wiederherstellung der Form 12a. Hierbei bleiben Länge und Bauchweite im Wachstum stehen und nur die gerundeten Verjüngungsbe-

 reiche wachsen schnellstens bis zur Tangente an den Punkt maximaler Krümmung vor (Fig. 16). In Abwesenheit des Fremdstoffs sind Flächenlagen, die geneigt zur c -Achse liegen, in der Endtracht also offenbar bereits virtuell (34).



Fig. 16. Ausheilung einer gerundeten Wachstumstracht.

All die verschiedenen Gastkomponenten lagern also offensichtlich gleicherweise nur oder fast überwiegend nur nach $0kl$ - bzw. hkl -Flächen der Mekonsäure ein. Ob es sich hierbei aber stets um dieselben Flächenlagen bzw. Bereiche von Flächenlagen handelt oder ob diese von Gastsubstanz zu Gastsubstanz wechseln, kann noch nicht angegeben werden. Entsprechend der Variation des Chemismus ist es aber wohl naheliegend anzunehmen, daß jede Gastsubstanz ihren spezifischen Zonenbereich von einbauenden Flächen besitzt. Weiterhin ließe sich der Nichteinbau des Fremdstoffs nach 001-Mekonsäure auf Grund des abgeleiteten metrischen Verwachsungsgesetzes, nach dem die aktiven Gruppen des Trägers, wie der Gastsubstanzen, im wesentlichen geneigt zur c -Achse des Trägers wirken, durchaus verstehen.

δ) Die Kinematik des vorliegenden Mischwachstums ergibt sich damit gemäß Fig. 17 wie folgt:

Die Wachstumsgeschwindigkeit von $(hk0) = WG_{hk0}$ sei 1.

Die WG_{001} sei 4. Um »erscheinen« zu können, müßte die WG einer geneigt zu c -Mekonsäure liegenden Fläche, etwa Fläche x , kleiner sein als

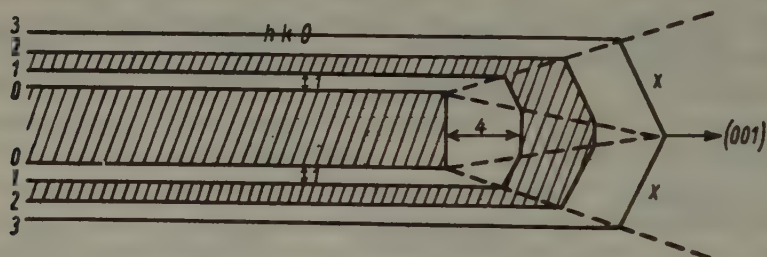


Fig. 17. Trachtenfolge des Mischwachstums. O = Ausgangstracht; 1, 2, 3 = aufeinanderfolgende Wachstumsstadien. Punktirt: Gratbahnen.

$\sqrt{1^2 + 4^2} = 4,12$. Für $WG_x = 3/4$. $\sqrt{1^2 + 4^2}$ ergibt sich z. B. die Trachtenfolge der Fig. 17. Vergrößert man den Faktor $3/4$ auf > 1 , so verschwindet Fläche x zugunsten von (001) (Konvergenz der Gratbahnen $x/100$ und $x/hk0$ zugunsten von 001), verkleinert man den Faktor $3/4$ auf etwa $1/2$, so verschwindet Fläche (001) zugunsten von Fläche x (Divergenz derselben Gratbahnen wie vorher). Zwischen beiden Werten muß dann ein Wert liegen, für den die Gratbahnen weder konvergent noch divergent sind, sondern parallel laufen (z. B. Fig. 14b). Entsprechendes gilt naturgemäß auch für Flächen mit anderer Neigung zu c -Mekonsäure als Fläche x . Für sie sind lediglich die Zahlenverhältnisse gegenüber Fläche x etwas anders.

Eine recht geringe Änderung der WG einer dieser geneigten Flächen bzw. eines engeren Flächenbereiches vermag also bereits eine

merkliche Trachtänderung des Trägerkristalls zu erzeugen. Da aber gerade diese Flächen nachweislich vom Fremdstoff spezifisch beeinflusst werden, so muß sich Fremdstoffzusatz zur Mekonsäurelösung je nach Natur und Konzentration des ersteren als stärkere oder schwächere Beeinflussung der *WG* all dieser Flächen auswirken, während (001) und (*hk*0) als nicht oder kaum einbauende Flächen diesem Einfluß nicht unterliegen. Das ergibt bei schnellem Wachstum für erstere Flächen eine Neigung zur Ausbildung gerundeter Oberflächen, während letztere, sofern sie nicht im Verlauf des Wachstums verschwinden, naturgemäß eben bleiben. Hierbei sei besonders betont, daß die infolge starken Farbstoffeinbaus gerundeten Wachstumsbereiche bzw. Sektoren allgemein homogener waren als die ungefärbten Bereiche bzw. Sektoren desselben Trägerkristalls, also insbesondere als die (001)-Sektoren.

Neben diesem trachtändernden Faktor, der insbesondere die affinen Netzebenen partiell-isomorpher Kristallarten in Mitleidenschaft zieht, ist jedoch stets auch der Einfluß bloßer Fremdstoffadsorption zu berücksichtigen, der wiederum stoff- bzw. gitterspezifisch bzw. unspezifisch sein kann. Bloße Adsorption bedingt naturgemäß die Blockierung der wachsenden Kristalloberfläche und damit eine Hemmung des Wachstums (36). Adsorption mit anschließendem partiell-isomorphem Einbau hingegen ist wesentlich anders zu beurteilen. In diesem Falle sind stets zwei Einflüsse nebeneinander zu betrachten, die selbst für ein- und denselben Fremdstoff, bei gegebenem Trägerkristall, keineswegs parallel gehen. Man wird also bei partiell-isomorphen Kristallarten für jede Flächenart mit einem eigenen Optimum beider Wirkungen rechnen müssen. Nehmen wir im folgenden an, daß (001) und (*hk*0) weder merklich einbauen noch spezifisch adsorbieren, so daß ihre absoluten *WG* durch den Fremdstoffzusatz nicht wesentlich beeinflusst werden, daß aber alle geneigt zu *c*-Mekonsäure liegenden Flächen adsorbieren und einbauen, so lassen sich die Wachstumstrachten der Fig. 13—15 qualitativ gut verstehen. Die weitere Untersuchung, die insbesondere den Einfluß bloßer gitterspezifischer wie gittergleichgültiger Adsorption von jenem der Adsorption mit Einbau trennen muß, soll einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

IV. Abwandlung des Trägerkristalls. — Verknüpfende Kräfte.

a) Bisheriges Untersuchungsgut.

Nachdem die Variationsbreite der Gastkomponente ausführlicher behandelt worden ist, soll nunmehr der Einfluß chemischer und struktureller

Abwandlungen des Trägerkristalls in den Kreis der Betrachtung einbezogen werden. Hierzu seien zunächst die bisherigen Ergebnisse diskutiert.

Schon Senarmont (1) fand, daß nur Strontiumnitrat-Tetrahydrat, nicht aber das wasserfreie Nitrat Blauholzfarbstoff dilut und pleochroitisch einzubauen vermag. Methylenblau wiederum wird nur von wasserfreiem Strontiumnitrat (dsgl. von den isomorphen Nitraten des *Pb* und *Ba*), nicht aber vom Tetrahydrat aufgenommen. Nach Kny (3) lagert nur eines der Calciumoxalathydrate, und zwar vermutlich das Trihydrat, Eosin dilut ein.

Das raumzentriert-kubische NH_4Cl baut folgende Substanzen mit gleichem stereochemischem Bautypus und sehr nahe gleicher Raumerfüllung ein: $CoCl_2 \cdot 2 H_2O$, $NiCl_2 \cdot 2 H_2O$, $FeCl_2 \cdot 2 H_2O$, $MnCl_2 \cdot 2 H_2O$, $FeCl_3 \cdot H_2O$ und $CrCl_3 \cdot H_2O$. Die Aufnahme von $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ und noch mehr jene von $ZnCl_2 \cdot 2 H_2O$ ist zweifelhaft (6, 14a, 18a und b). Entsprechende Einbauversuche in das flächenzentriert-kubische *KCl*-Gitter waren vollständig erfolglos.

NaCl vermag Murexid orientiert in sein Kristallgitter einzubauen, desgleichen das ebenfalls flächenzentriert-kubische *KCl*. Die raumzentriert-kubischen Salmiakkristalle hingegen fallen aus murexidhaltiger Lösung völlig farblos aus (9, 14b).

Die isostrukturellen und zugleich isomorphen Kristallarten *KCl* und *NaCl* sind befähigt mit $PbCl_2 \cdot H_2O$ und $ThBCl_2 \cdot H_2O$ eine ungewöhnliche Art von diluten Mischkristallen zu bilden. Das raumzentriert-kubische Ammonchlorid hingegen fällt aus entsprechenden fremdstoffhaltigen Lösungen rein aus (10). Diese Beobachtungen besagen:

1. Die dilute Mischbarkeit nicht isomorpher Substanzen ist an eine ganz bestimmte Kristallstruktur des Trägers gebunden. Modifikationsänderungen bzw. Änderungen des Kristallwassergehaltes vernichten die individuelle Trägereigenschaft.

2. Der isomorphe Austausch einzelner Atomsorten des Trägers ist innerhalb gewisser Grenzen anscheinend erlaubt.

Schon diese Ergebnisse zeugen nachdrücklichst für die ausgeprägte Gitterabhängigkeit der bekannt gemachten ungewöhnlichen Mischsysteme. Darüber hinaus sprechen sie sehr gegen die Möglichkeit diese Mischbarkeit lediglich als Angelegenheit der Partnermoleküle nicht aber der Kristallgitter zu verstehen. Wäre diese dilute Mischbarkeit wirklich eine Angelegenheit nur der beiderseitigen Moleküle, dann könnte die Modifikation des Trägergitters nicht von so ausschlaggebender Bedeutung sein, wie sie tatsächlich ist. Zur weiteren Prüfung des Gittereinflusses wurden im folgenden zwei Träger variiert.

b) Kaliumsulfat.

Nach Retgers (7) soll Kaliumsulfat befähigt sein, Bismarckbraun pleochroitisch einzulagern. Nach R. Marc (8) gilt dasselbe für Ponceaurot. Der erstere Fall scheint mir nach eigenen Versuchen nicht ganz gesichert zu sein. Zudem war das technische Produkt Bismarckbraun zu Retgers Zeit wohl noch mehr als heute ein chemisch wenig definiertes Gemenge verschiedener Farbstoffkomponenten, über dessen wirksamen Bestandteil nur Vermutungen möglich sind (*p*, *o*, *m'*-Triaminoazobenzol?). Die dilute Mischbarkeit Kaliumsulfat — Ponceaurot, und zwar Kristallponceau, ist aber zweifelsfrei, und die Gastkomponente wohl definiert (18d). Letztere wurde daher als Testsubstanz für die folgenden Varianten des Trägerkristalls benutzt: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2SeO_4 und K_2BeF_4 . Erstere zwei Substanzen sind isomorph und gut mischbar mit Kaliumsulfat, letztere ist isostrukturell und überdies sehr nahe gleichräumig mit Kaliumsulfat, wie die folgende Tabelle XIV zeigt.

Tabelle XIV. Isostrukturelle Trägersubstanzen.

Träger	Symmetrie	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> _{Mol} (Å ³)
K_2SO_4	V_A^0	5,73	10,08	7,42	108
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	„	5,95	10,56	7,73	121
K_2SeO_4	„	6,0	10,4	7,6	118
K_2BeF_4	„	< 5,8	< 10,2	< 7,5	< 111
$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	„	5,8	10,2	7,5	111

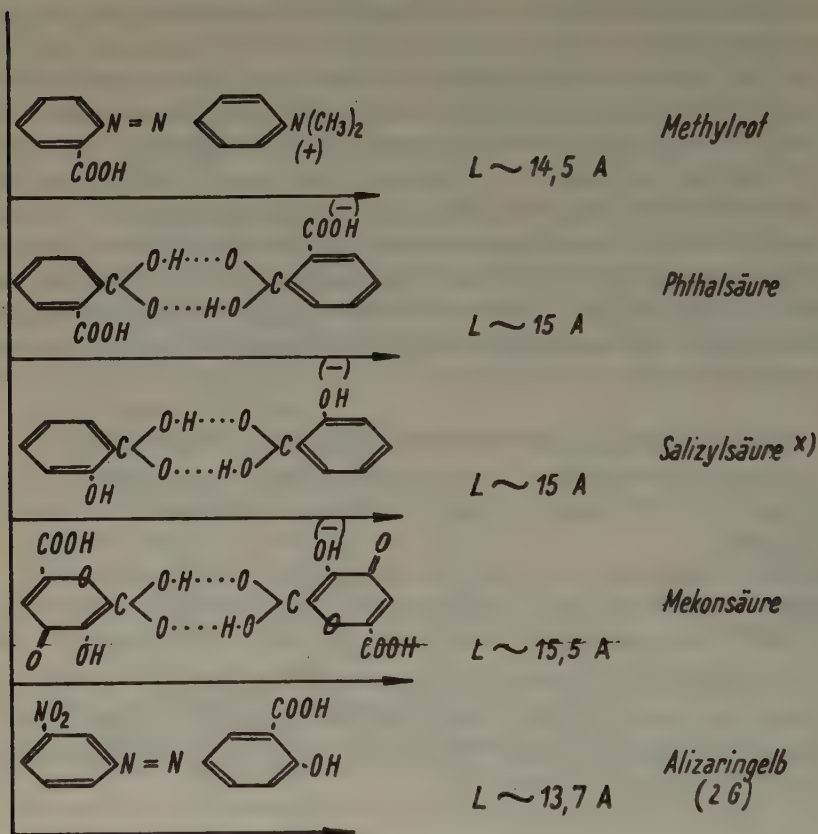
Dennoch waren alle Mischversuche bisher ergebnislos. Als Ursache könnte für *Se* und *Be* das zu sehr geänderte chemische Feld des Zentralatoms herangezogen werden. Für $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4$ hingegen ist ein plausibler Grund zunächst nicht ersichtlich.

c) Mekonsäure, Phthalsäure.

Die analoge Konfiguration des Mekonsäure- und des Phthalsäure-Doppelmoleküls und die vorzügliche anomale Mischbarkeit beider mit Methylrot, der Chrysoidinbase und anderen Gastkomponenten der Azobenzolreihe ließen vermuten, daß neben der *p*-ständigen aktiven Gruppe die beiden *o*-ständigen *COOH*-Gruppen der Phthalsäure bzw. die beiden *o*-ständigen *OH*-Gruppen oder die beiden *m*-ständigen *COOH*-Gruppen der Mekonsäure die Verknüpfung seitens des Trägers zur Hauptsache bewirken. Zur Prüfung dieser Vermutung wurden

1. Trägerkristalle gesucht, die statt der *o*-ständigen *COOH*-Gruppen der Phthalsäure *OH*- bzw. NH_2 -Gruppen aufwiesen. Als solche schienen

Salizylsäure und Anthranilsäure in geeigneten Lösungsmitteln brauchbar (Fig. 18). Der Kristallisationstest mit Methylrot als Gastkomponente ergab in beiden Fällen positive Ergebnisse, und zwar homogen gelborange



x) Anthranilsäure enthält NH_2 statt OH .

Fig. 18. Ort der verknüpfenden Gruppen.

gefärbte, pleochroitische Mischkristalle, allerdings von merklich weniger tiefer Färbung, als für Mekonsäure bzw. Phthalsäure gefunden.

Anthranilsäure-Methylrot: gerade auslöschende Nadelchen mit $c' = \text{gelborange} // \gamma' // \text{Nadelachse}$. $a' = \text{hellgelb} // \alpha' \perp \text{Nadelachse}$. Pleochroismus mäßig stark.

Salizylsäure-Methylrot: sehr schiefe Auslöschung der Nadelchen; Pleochroismus: mäßig stark, gelborange-hellgelb.

COOH im Trägerkristall ist also merklich wirksamer als OH bzw. NH_2 gleicher Stellung. Weitere Untersuchungen, in denen die recht allgemein Assoziation verursachenden H -haltigen Gruppen OH und NH_2 (41) in ihrer Stellung variiert und durch nicht H -haltige Gruppen ersetzt werden, sind im Gange.

2. Phthalsäure und Mekonsäure unterscheiden sich dadurch voneinander, daß erstere die COOH -Gruppen in o -Stellung, letztere in m -Stellung aufweist. Um den Einfluß dieser Stellungsverschiedenheit zu prüfen, wurden nunmehr solche Gastkomponenten gesucht, die im Gegensatz zu Methylrot keine aktiven Gruppen in o -Stellung, statt dessen aber solche in m -Stellung besitzen. Das ist z. B. für Alizarin gelb 2 G und 5 G (Tab. XI) der Fall (Präparate von Meister, Lucius und Brüning). Die Mischkristallisation ergab für beide Farbstoffe gute anomale Mischbarkeit mit Mekonsäure, aber sehr schlechte bzw. keine Mischbarkeit mit Phthalsäure! Sterische und metrische Einflüsse kommen in diesem Fall als Erklärung nicht in Frage. Damit lassen sich nunmehr also erste Aussagen über den genauen Ort der beiderseitigen verknüpfenden Zentren machen (Fig. 18):

Im System Mekonsäure — Methylrot erfolgt die Verknüpfung über die zwei o -ständigen OH -Gruppen der Mekonsäure sowie die o -ständige COOH -Gruppe und die $p\text{-(CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe des Methylrots.

Im System Phthalsäure — Methylrot erfolgt die Verknüpfung über die beiderseits vorhandenen o -ständigen COOH -Gruppen, sowie über eine o -ständige COOH -Gruppe des Trägers und die $p\text{-(CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe des Methylrots.

Im System Mekonsäure — Alizarin gelb 2 G und 5 G erfolgt die Verknüpfung zur Hauptsache über die beiderseits m -ständigen COOH -Gruppen evtl. verstärkt durch die Assoziation der zweiten m -ständigen COOH -Gruppe des Trägers mit der m -ständigen NO_2 -Gruppe des Farbstoffs.

Im System Phthalsäure — Alizarin gelb 2 G und 5 G erfolgt keine oder keine merkliche Verknüpfung, weil weder beiderseitige Dipolgruppen in o - noch in m -Stellung vorhanden sind.

Der universale Charakter der Mekonsäure als Trägerkristall beruht hiernach also darauf, daß sie in beiden Ringen viel mehr assoziationsbefähigte Gruppen, und zwar insbesondere O bzw. OH enthält als Phthalsäure, so daß die verschiedensten Abstandsmöglichkeiten der aktiven Gruppen vorgebildet sind.

d) Verknüpfende Kräfte.

Nachdem die metrischen Beziehungen zwischen den Partnern der bekannt gemachten diluten Mischsysteme nicht-isomorpher organischer Sub-

stanzen in den Grundzügen aufgezeigt werden konnten und Grundlagen für die Behandlung auch der energetischen Seite nunmehr gegeben sind, sollen jetzt die den anomalen Verband bewirkenden Kräfte diskutiert werden. Die Tabellen VIII, XI, Fig. 18 und ihre Erläuterungen lehren hierzu:

1. Die Grundmoleküle der benutzten zwei Farbstoffgruppen, Anthrachinon und Azobenzol, lassen sich weder in Mekonsäure noch in Phthalsäure gitterabhängig einbauen. Dasselbe gilt für solche Abkömmlinge, die keine der fünf »wirksamen« Gruppen OH , NH_2 , CH_3O , CH_3NH , $(CH_3)_2N$ in p -Stellung des Azobenzols bzw. in 1- bis 8-Stellung des Anthrachinons aufweisen. Hieraus folgt, daß die schwachen Kraftwirkungen der Grundmoleküle bzw. von Cl oder CH_3 und sogar von OH in o - bzw. m -Stellung des Azobenzols, sowie in 9- bzw. 10-Stellung des Anthrachinons zwar ausreichend sind, um Moleküle der gleichen Art zusammenzulagern, nicht aber, um die metrisch und energetisch weniger gut aufeinander abgestimmten abnormen Mischpartner zum Kristallverband zusammen zu zwingen.

2. Vergleicht man Amino- und Oxyabkömmlinge der Farbstoffgrundmoleküle unter sonst gleichen Verhältnissen, so ergibt sich allgemein, daß erstere für die Mischkristallbildung mit Mekonsäure und Phthalsäure als Trägerkristall deutlich günstiger sind als letztere. Aus dem Untersuchungsgut folgt weiter, daß CH_3NH und $(CH_3)_2N$ merklich stärker wirken als NH_2 , desgleichen CH_3O als OH . Aus beiden Feststellungen folgt, daß wir es bei NH_2 und den methylierten Abkömmlingen von NH_2 und OH offenbar mit dem Anstreben von Ammonium- bzw. Oxonium-Konfigurationen zu tun haben, daß die Hauptverknüpfungskräfte in diesen Fällen also Salzbildungskräfte sind (39, 40). Für die Verknüpfung von $COOH$ mit OH hingegen dürfte außer Dipolassoziation auch die Annahme von H -Brücken (41) nahe liegen. (H -Brückenbindung würde dann einen umgekehrten Gang der Verknüpfungsstärke verlangen wie Salzbildung, nämlich $O-H-O$ stärker $O-H-N$ stärker $N-H-N$.)

3. Partiiell-isomorphe Mischsysteme und Molekülverbindungen.

Die den anomalen Mischverband aufbauenden Kräfte der vorstehend bekannt gemachten partiell-isomorphen Mischsysteme entsprechen also nach Natur und Wirkungsweise jenen, die die organischen Molekülverbindungen, wie auch die Kristallgitter molekülbildender Substanzen bauen (42, 40). Trotz dieser Gemeinsamkeit bestehen zwischen partiell-isomorphen Mischsystemen und Molekülverbindungen aber ganz wesentliche Unterschiede. Erstere erfordern sehr spezielle metrische (pseudodreidimensionale) Gitterbeziehungen beider Partner, die zwar

auch das einzelne Partnermolekül, darüber hinaus aber insbesondere ihre Kristallstrukturen betreffen. Es sind, wie früher bereits dargestellt (18a, c, d sowie A II d), wachstumsmechanisch betrachtet, rhythmisch abwechselnde, orientiert verwachsene Schichten von Träger- und Gastsubstanz lediglich nach wenigen, ganz bestimmten (den affinen) Netzebenen. Der Verteilungszustand der Gastkomponente, also die Dicke der homogenen Schichten, ist kryptokristallin. Partiell-isomorphe Systeme sind demgemäß keine einphasigen Systeme mehr, sondern nehmen eine Zwischenstellung zwischen Ein- und Zwei-Phasigkeit ein.

Molekülverbindungen hingegen (desgleichen echte isomorphe Mischkristalle) sind chemisch und physikalisch streng homogen und damit einphasige Gebilde. Auch sie stellen zwar gewisse metrische und mehr noch sterische Anforderungen an die Komponentenmoleküle, wie insbesondere die neueren Untersuchungen von E. Hertel und Mitarbeitern (43) gezeigt haben, da anders eine genügend dichte und damit stabile Raumpackung nicht entstehen könnte. Doch betreffen diese Anforderungen lediglich das einzelne chemische Molekül, nicht aber die Kristallstrukturen dieser Moleküle. Natürlich kann und wird es vorkommen, daß auch die Kristallgitter der einzelnen Moleküle organischer oder anorganischer oder gemischter Molekülverbindungen partiell-isomorphe Beziehungen aufweisen (z. B. Eisensalmiakgruppe!). In solchen Fällen müßte sich dann unter geeigneten Versuchsbedingungen anomale Mischbarkeit auch verwirklichen lassen. Es wäre also zweifelsohne eine lohnende Aufgabe, die große Zahl der Molekülverbindungen, die die eine Forderung der partiell-isomorphen Mischbarkeit, nämlich geeignete wechselseitige Kräfte, bestens erfüllen, allgemein auf das Vorhandensein hinreichender metrischer Beziehungen zwischen den Komponentenmolekülen und ihren Kristallstrukturen zu untersuchen und gegebenenfalls die Mischbarkeitsprobe anzusetzen. Ob dann partiell-isomorphe Mischbarkeit oder die Bildung der Molekülverbindung verwirklicht wird, dürfte vornehmlich eine Frage des größeren Energiegewinns und geeigneter Versuchsbedingungen sein.

V. Zur Struktur partiell-isomorpher Systeme.

a) Natur und Verteilung der Gastkomponenten im Träger.

Schon P. Gaubert (9) hat die zwei grundsätzlichen Möglichkeiten des Ordnungszustandes der Gastkomponenten diluter Mischsysteme

nicht-isomorpher Substanzen im Trägergitter diskutiert und seinen Untersuchungen zugrunde gelegt:

1. Die Gastsubstanz ist molekular im Trägergitter verteilt, also gleichsam in diesem gelöst: *Solutions solides*.

2. Die Gastsubstanz ist in kristallinem Zustand im Trägergitter enthalten: *Cristaux mixtes*.

3. Die Möglichkeit des Einbaues kolloider Fremdphasen wurde von ihm mit Recht nicht diskutiert, da sie die immer wieder beobachteten Orientierungseffekte nicht zu erklären vermag.

Gaubert glaubt aus seinen Untersuchungen schließen zu können, daß innerhalb der vorstehenden Mischsysteme beide angegebenen Verteilungszustände der Gastkomponente im Trägergitter vorkommen, also sowohl orientierte Moleküleinlagerung, wie orientierte Einlagerung kristalliner Fremdphasen. Zu ersterem Typus rechnet er die Eisensalmiakgruppe, das System NaCl —Murexid, sowie viele abnorme Mischsysteme zwischen organischen Komponenten, z. B. Phthalsäure—Methylrot. Zu letzterem Typus gehören: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ —Methylenblau und Kaliumsulfat—Ponceaurot. Eine wesentliche Begründung für diese Zweiteilung sieht er in seinen Beobachtungen über die Beziehungen zwischen Stärke des Pleochroismus der Mischsysteme und Stärke der Doppelbrechung der zugehörigen Träger. Und zwar sollen beide Eigenschaften bei den *Solutions solides* (orientierter Einbau einzelner Moleküle) gleichsinnig verlaufen, während sie bei den *Cristaux mixtes*, je nach Orientierung der optischen Bezugsellipsoide beider kristallinen Partner zueinander, sowohl gleichsinnig als auch gegensinnig verlaufen können. Zur Prüfung dieser Gaubertschen These sind entsprechende Bestimmungen der Lichtbrechungs- und Absorptionswerte einiger Mischsysteme und ihrer Komponenten vorgenommen und in Tabelle XV zusammengestellt worden. Die Absorptionsfarben der Mischsysteme, wie der freien Gastkomponenten, finden sich unter A II bzw. B I und III. Sie sind hier nicht nochmals aufgeführt worden. Sie entsprechen einander aber in allen untersuchten Fällen aufs Beste.

Ein kurzer Blick in die Tabelle zeigt, daß die Intensität des Pleochroismus des Mischsystems offenbar in erster Linie abhängt von der Intensität des Pleochroismus der Gastkomponente im freien Zustand, daß sie im übrigen aber sowohl für *solutions solides* als auch für *cristaux mixtes* mit der Doppelbrechung des Trägers gleichsinnig und widersinnig verlaufen kann. Die Beziehungen zwischen Pleochroismus des Mischsystems und Doppelbrechung des zugehörigen Trägers lehren also entgegen den

Tabelle XV: Pleochroismus und Doppelbrechung bei partiell-isomorphen Mischsystemen.

Mischsystem	Träger	Mischphase		Gast	
	($\gamma-\alpha$)	($\gamma-\alpha$)	Pleochr.	($\gamma-\alpha$)	Pleochr.
I. Solutions solides:					
1. $NH_4Cl-NiCl_2 \cdot 2 H_2O$	0	0,009 ¹⁾	ss	0,163	s
2. $NH_4Cl-CoCl_2 \cdot 2 H_2O$	0	0,004 ²⁾	s	0,095	m
3. Mekonsäure — Alizarin	0,317	$\sim 0,317$	m	$\geq 0,218$	m
4. Phthalsäure — Fuchsin	0,340	$\sim 0,340$ ³⁾	s	—	m
5. $NaCl$ — Murexid	0	ss ⁴⁾	ss	—	st
II. Cristaux mixtes:					
1. K_2SO_4 — Ponceaurot	0,003	0,015 ⁵⁾	st	st	st
2. $Pb(NO_3)_2$ — Methylenblau	0	ss	s	—	st

Ansichten Gauberts und in Übereinstimmung mit den unter A II und B I nachgewiesenen kristallstrukturellen Verwandtschaften zwischen den Partnern der diluten Mischsysteme, daß für eine Zerteilung dieser Mischsysteme im Sinne Gauberts keine Veranlassung besteht. Die optischen Befunde bestätigen vielmehr durchaus die durch zahlreiche Strukturauflösungen gewonnenen Erkenntnisse, die besagen, daß die Gastkomponente im Träger nicht molekular verteilt ist, sondern eigene kristalline Gitterbereiche bildet. Diese Gitterbereiche müssen einerseits so groß sein, daß die individuellen Kristalleigenschaften der freien Gastsustanzen im Mischzustand im wesentlichen erhalten bleiben, sie müssen aber andererseits, entsprechend der optischen Homogenität solcher Systeme, deutlich unterhalb etwa $0,5 \mu$ verbleiben. Diesen Dispersionsbereich wollen wir als kryptokristallin (18a, b) bezeichnen. Es erscheint weiterhin naheliegend anzunehmen, daß der jeweilige Dispersitätsgrad der Gastkomponente je nach Güte der pseudodreidimensionalen metrischen und energetischen Gitterbeziehungen der Partner und je nach den Bildungsbedingungen schwankt (18c, d). So scheinen mir die Glieder der Eisensalmiakgruppe Dispersitätsgrade aufzuweisen, die mehr nach der molaren Grenze des kryptokristallinen Bereiches hinstreben (quasimolekular), während Kaliumsulfat — Ponceaurot sich der entgegengesetzten Grenze nähern dürfte.

1) Für rd. 8 V% Gastkomponente im Mischkristall.

2) Für rd. 8 V% Gastkomponente.

3) Gemäß Einbettungsuntersuchung nicht merkbar geändert gegenüber dem reinen Träger.

4) $\gamma-\alpha$ um 0,001.

5) Für rd. 1%₀₀ Gastkomponente.

Die Gaubertsche Beziehung zwischen Pleochroismus des Mischsystems und Doppelbrechung des Trägers für »solutions solides« dürfte sich aber wahrscheinlich als Auswirkung der Symmetriequalitäten von Träger und Gast erklären. Ist z. B. die Symmetrie des Trägers hoch, die des Gastes aber sehr niedrig, so wird der Gastschubstanz infolge ihrer Bindung an die affinen Netzebenen des Trägers und deren Lage zum Symmetriegerüst des letzteren eine Anordnung innerhalb des Kristallraumes des Trägers aufgezwungen werden, die dessen hoher Symmetrie nicht widerspricht. Es wird also eine Anordnung entstehen, die im Effekt jener einer mimetischen Verwachsung entspricht. Das muß aber notwendigerweise zu einer Verwischung der extremen optischen Anisotropieeffekte des Gastes zugunsten eines mehr oder weniger stark herabgeminderten mittleren Effektes führen, wie auch allgemein beobachtet wird. So z. B. zeigt selbst das im freien Zustand extrem pleochroitische Methylenblau im kubischen Bleinitrat nur sehr geringe Absorptionsanisotropien, in der rhombischen Mekonsäure bzw. der monoklinen Phthalsäure hingegen äußerst hohe. Umgekehrt wird man im allgemeinen dann maximale optische Anisotropieeffekte erwarten können, wenn Träger und Gast gleiche Symmetrie besitzen. Auch dies bestätigt das Experiment z. B. an den Systemen Mekonsäure—Alizarin (Solutions solides!) oder Kaliumsulfat—Ponceaurot (Cristaux mixtes). Auch eine quantitative Bestätigung dieses Ergebnisses ließe sich auf Grund der gegebenen Meßdaten für Nickelsalmiak und Kobaltsalmiak (14a, 18a, b und Tab. XV) bereits erbringen, doch soll dies zweckmäßig einer Spezialbearbeitung überlassen bleiben.

b) Mechanismus des Fremdstoffeinbaus. — Definitionen.

Sämtliche hier mitgeteilten Untersuchungsergebnisse über dilute Mischsysteme nicht isomorpher Substanzen (B I—IV) haben in bester Übereinstimmung mit den bisher bereits bekannten Vertretern dieser Systeme (A II) ergeben, daß sie alle von durchaus einheitlichen Bildungs- bzw. Mischungsgesetzen beherrscht werden, und zwar unabhängig davon, ob ihre Komponenten organischer, anorganischer oder teils anorganischer teils organischer Natur waren. Hiernach ist die Gastkomponente in Form eigenkristalliner, submikroskopischer bis quasmolekularer Gitterbereiche von ganz bestimmter Orientierung und ganz bestimmten Gitterbeziehungen zum Träger in dessen Kristallraum verteilt. Diese Gitterbeziehungen beider Systempartner bestehen in »pseudodreidimensionalen« metrischen und energetischen Verwandtschaften, d. h. es lassen sich für die Partnergitter jeweils

1. ein- oder mehrere Paare einander nach Metrik und Besetzung nahe entsprechender Netzebenen (affine Netzebenen) mit
2. entsprechend »affinen« Normalenabständen

nachweisen. Derartige ungewöhnliche dreidimensionale Gitterbeziehungen, die zum Unterschied von den echt isomorphen (den parallelachsigen dreidimensionalen Gitterbeziehungen) als „pseudodreidimensionale« bezeichnet wurden, bedingen naturgemäß weiterhin auch nahe einfache bzw. polymere Gleichräumigkeit der beiderseitigen Bausteine und Elementarzellen.

Die genannten Mischsysteme unterscheiden sich von den bloßen gesetzmäßigen Verwachsungen also nur dadurch, daß letzteren Gitterbeziehungen nach der dritten Dimension, die das wechselseitige homogene Wachstum beider Partner, also das Mischwachstum nach dieser Richtung, erst ermöglichen (24), fehlen. Umgekehrt besteht der erste Wachstumsschritt sowohl bei orientierten Verwachsungen, wie bei vorstehenden pseudodreidimensionalen Mischsystemen, wie bei echt isomorphem Mischwachstum, gleicherweise in der Bildung eines ein- bzw. zweidimensionalen Keimbereiches der Gastkomponente auf der Trägernetzebene (28—30), d. h. in einem Impfprozeß. Die Keimbildungsarbeit einer bestimmten Gastsubstanz auf einer bestimmten Trägerebene ist aber um so geringer bzw. die Impfbeziehungen zwischen beiden Partnern sind um so enger, je affiner die Trägernetzebene und die von ihr induzierte Gastnetzebene sind, d. h. je enger die metrischen und energetischen Verwandtschaften dieser Flächen sind. Nehmen wir allgemein die Abscheidungsübersättigung einer Gastsubstanz auf einer bestimmten Trägerfläche als Maß für die Gitterverwandtschaft der induzierten Netzebene des Gastes zur Netzebene des induzierenden Trägers, so ergibt sich, daß letztere um so größer ist, je weniger die Abscheidungsübersättigung des Gastes (bzw. die Keimbildungsarbeit) von jener der arteigenen Trägersubstanz, bezogen auf die betrachtete Netzebene, abweicht. Dieselbe Betrachtung gilt naturgemäß auch umgekehrt für die Abscheidung von Trägersubstanz auf einer bestimmten Netzebene der kryptokristallinen Gastbereiche. Damit ergibt sich der Mechanismus des Einbaus der Gastsubstanz in den Träger bereits zwangsläufig. Er besteht in der je nach Versuchsbedingungen verschiedenartig rhythmisch wechselnden Animpfung von ein- bis zweidimensionalen Gitterkeimen des jeweils anderen Partners auf den affinen Netzebenen. Hierbei dürften sich wohl stets unendlich viele Keimstellen zugleich bilden, so daß nicht nur die Dicke, sondern auch die seitliche Erstreckung eines Gastbereiches klein bleiben dürfte (30, 18c)

(s. Photos in 32a und c). Der Kristallraum des wachsenden Trägers wird somit also von den affinen Netzebenen aus mit einer Unzahl kleinster, streng zueinander und zum Träger orientierter Gitterblöckchen des Gastes durchsetzt, ein Mischverband, der alle beobachteten Eigenschaften solcher Mischsysteme zwanglos zu erklären vermag

Gitterbeziehungen und Mischungsmechanismus solcher pseudodreidimensionaler Mischsysteme sind hinsichtlich der affinen Wachstumssektoren also nahe analog jenen der echt isomorphen Substanzen nach allen Netzebenen bzw. Wachstumssektoren. Entsprechend vollzieht sich auch das Mischwachstum nach den affinen Netzebenen durchaus vergleichbar jenem der echt isomorphen Systeme. Wir wollen derartige Gitterbeziehungen daher in Fortentwicklung des Begriffes der Isomorphie allgemein als »partiell-isomorphe Systeme« bezeichnen und sie im Einzelfall unterscheiden als pseudodreidimensionale bzw. zweidimensionale bzw. eindimensionale Isomorphie. Die Bezeichnung »Isomorphie« soll hierbei also entsprechend ihrem klassischen Gebrauch¹⁾ metrische und energetische und damit Impfbeziehungen zugleich ausdrücken. Um diese Zusammengehörigkeit und Wesensähnlichkeit der echt isomorphen Systeme und der verschiedenen Abarten von »partiell-isomorphen Systemen« zum Ausdruck zu bringen, ist es zweckmäßig, die normale Isomorphie allgemeiner zu kennzeichnen als üblich. Wir definieren:

I. Normal-isomorph sind solche Kristallarten, die

- a) allgemeine dreidimensionale metrische Gitterbeziehungen aufweisen (analoge Schwerpunktgitter),
- b) in entsprechenden Gitterpunkten nach Größe und Polarisationszustand vergleichbare Bausteine bzw. Bausteinteile aufweisen (chemische Analogie),
- c) enge wechselseitige Impfbeziehungen nach allen Gitterlinien und Netzebenen aufweisen. Als enge Gitterbeziehungen sollen solche bezeichnet werden, die sich in irgendeinem Bereich des Zustandsfeldes des Systems je nach den Versuchsgegebenheiten in Gestalt von orientierten Aufwachsungen oder Schichtkristallen nach allen Netzebenen oder von Mischkristallen auswirken können.

II. Partiell-isomorph sind solche Kristallarten, die die Bedingungen der normalen (d. h. totalen) Isomorphie lediglich mit einem Teil der Gitterrichtungen und Netzebenen erfüllen. Sie bilden zwei Hauptgruppen:

1) Siehe H. Strunz (44), aber (31 S. XX, Anm. 11).

1. Partiell-isomorphe Systeme mit pseudodreidimensionalen Gitteranalogien = pseudodreidimensionale Isomorphie. Sie ist allgemein mit Mischbarkeit verbunden. Zu ihr gehören viele der sog. anomalen Mischkristalle. Bedingungen:
 - a) Pseudodreidimensional-analoge Metrik der Partnergitter,
 - b) nach Größe und Polarisationsseigenschaften (Bindungsart) vergleichbare Bausteine bzw. Bausteinteile in den Gitterpunkten der affinen Gitteranteile,
 - c) wechselseitige gute Impfbeziehungen nach den affinen Gitteranteilen.
2. Partiell-isomorphe Systeme mit 1—2-dimensionalen Gitteranalogien = 1—2-dimensionale Isomorphie (allg. ohne merkliche Mischbarkeit). Hierher gehören die gesetzmäßigen Verwachsungen bzw. orientierten Abscheidungen. Hinreichende Bedingungen:
 - a) 1—2-dimensionale Analogie der Metrik der Partnergitter,
 - b) nach Größe und Polarisationsseigenschaften (Bindungsart) vergleichbare Bausteine bzw. Bausteinteile in den Gitterpunkten der affinen Netzebenen bzw. Gitterlinien,
 - c) gute wechselseitige Impfbeziehungen nach den affinen Gitterelementen.

Maßgröße für die Impfbeziehungen ist in allen drei Fällen gleichermaßen die Abscheidungsübersättigung, also energetisch betrachtet die Keimbildungsarbeit, auf einer bestimmten Netzebene bzw. nach einer bestimmten Gitterlinie. Diese Maßgrößen müssen bei isomorphen Beziehungen für die isomorphen Gitterelemente hinreichend nahe beieinander liegen.

C. Zusammenfassung.

Auf der Grundlage der in den letzten sechs Jahren (18) erfolgten Strukturaufklärungen »diluter Mischkristalle nicht isomorpher Substanzen« (sog. anomale Mischkristalle) wurde das Problem dieser ungewöhnlichen Mischbarkeit einer allgemeinen experimentellen und theoretischen Bearbeitung unterzogen.

I. Experimentelle Neuergebnisse:

a) Es wurden bekannt gemacht:

1. Etwa 75, durch systematische Variation der Komponenten miteinander verbundene, neue, dilute Mischsysteme nicht isomorpher Substanzen,

2. eine Anzahl neuer orientierter Verwachsungen zwischen den Mischpartnern dieser Systeme und
 3. die kristallographisch-optisch-strukturellen Daten einer Anzahl dieser Mischpartner.
- b) Durch systematische chemische und strukturelle Variation der Trägerkristalle und der Gastkomponenten (Fremdkomponenten) wurden detaillierte Vorstellungen über die sterische, metrische und energetische Toleranz bzw. Variationsbreite der Partnerbausteine und ihrer Kristallgitter gewonnen. Hieraus ergaben sich wichtige Erkenntnisse über die Natur der verknüpfenden Kräfte und ihren Sitz in Gitter und Gitterbaustein.
 - c) Die ungewöhnlichen Kristallisationsbedingungen und die mannigfachen Trichterscheinungen (gerundetes Wachstum) wurden behandelt.
 - d) Die Beziehungen zwischen der Stärke des Pleochroismus der Mischsysteme und der Doppelbrechung des Trägerkristalls wurden einer messenden Prüfung unterzogen. Sie ergaben zugleich wesentliche Neuerkenntnisse über den Zustand der Fremdkomponenten im Mischverband.
 - e) Von fünf der bekannt gemachten Mischsysteme konnten die strukturellen Unterlagen der Partnergitter hinreichend bestimmt und damit die den abnormen Mischverband bedingenden Gitteranalogien der Mischpartner aufgezeigt werden.

II. Neuerkenntnisse und Folgerungen (Definitionen).

Alle neu mitgeteilten Untersuchungsergebnisse über diese diluten Mischsysteme nicht isomorpher Substanzen haben in bester Übereinstimmung mit dem bisher bereits Gefundenen (18) ergeben, daß sie alle von durchaus einheitlichen Bildungs- und Mischungsgesetzen beherrscht werden, und zwar unabhängig davon, ob ihre Komponenten anorganischer, organischer oder gemischt anorganisch-organischer Natur waren. Hiernach ist die Gastkomponente in Form eigenkristalliner, submikroskopischer bis quasimolekularer (kryptokristalliner) Gitterbereiche von ganz bestimmter Orientierung und ganz bestimmten Gitterverwandtschaften zum Trägerkristall in diesem verteilt. Diese Gitterverwandtschaften bestehen in »pseudodreidimensionalen« metrischen und energetischen Analogien (affine Netzebenen nebst affinen Normalenabständen und demgemäß einfacher oder polymerer Gleichräumigkeit).

Solche Mischsysteme unterscheiden sich von den bloßen orientierten Verwachsungen nur dadurch, daß letzteren die Gitterbeziehungen nach

der dritten Dimension (affine Normalenabstände der affinen Netzebenenpaare), die das wechselseitige homogene Weiterwachsen beider Partner nach den affinen Netzebenen erst ermöglichen, fehlen. Sie unterscheiden sich von den echt isomorphen Mischkristallen dadurch, daß bei ihnen nur ein Teil, bei letzteren hingegen alle Netzebenen der Partnergitter affin sind.

Solche Gitterbeziehungen wurden in Fortentwicklung des Begriffes der normalen, d. h. totalen Isomorphie als partielle Isomorphie bezeichnet. Hierbei wird der Begriff der Isomorphie in seinem klassischen Sinne benutzt, d. h. er bezeichnet metrische und energetische und damit Impfbbeziehungen zugleich. Die partiell-isomorphen Systeme sind ihrem Wesen nach somit zu den isomorphen schlechthin zu zählen und den bloßen, d. h. strukturunspezifischen Einlagerungen gegenüberzustellen. Um diese Zusammengehörigkeit aller Isomorphiebeziehungen zum Ausdruck zu bringen, ist der Begriff der normalen Isomorphie allgemeiner gefaßt und auf dieser Grundlage die folgende Einteilung der Isomorphieerscheinungen getroffen worden:

- I. Normal, d. h. total isomorphe Systeme haben echt dreidimensionale metrische und energetische und damit Impfbbeziehungen und demgemäß die Möglichkeit merklicher Mischkristallbildung in irgendeinem Bereich ihres Zustandsfeldes.
- II. Partiell-isomorphe Systeme haben analoge metrische, energetische und Impfbbeziehungen lediglich nach einzelnen Netzebenen und Gitterrichtungen. Sie zerfallen in
 - a) pseudodreidimensional-isomorphe Systeme (mit Mischbarkeit) = viele der sog. anomalen Mischkristalle,
 - b) zwei- bis eindimensional-isomorphe Systeme (ohne Mischbarkeit) = orientierte Verwachsungen und Abscheidungen aller Art.

Den Herren Kollegen Prof. Dr. Cl. Schöpf, Darmstadt, und Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg, sowie den Herren Direktoren Dr. O. Bayer, I. G. Farben, Werk Leverkusen, und Dr. Kränzlein, I. G. Farben, Werk Frankfurt a. M.-Höchst, bin ich für die Überlassung der zahlreichen Präparate sehr zu Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Beschaffung von optischen und röntgenographischen Spezialapparaten (insbesondere Sauter-Kammer und Heiztisch).

Schrifttum.

1. M. d. Senarmont, C. R. Acad. Sci. Paris **38** (1854) 101—105.
2. v. Seherr-Thoß, Wiedem. Ann. **6** (1879) 270.
3. Kny, Ber. dtach. botan. Ges. **5** (1887) 387.
4. Ambronn, Ber. dtach. botan. Ges. **7** (1889) 113.
5. A. Johnsen, N. Jahrb. Min. **1903**, II, 93.
- 6a) O. Lehmann, Z. physik. Chem. **8** (1891) 543.
- 6b) O. Lehmann, Ann. Phys. u. Chem. (N. F.) **51** (1894) 47.
- 6c) O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig, 1889, 2 Bde.
7. I. W. Retgers, Z. physik. Chem. **12** (1893) 615.
8. R. Marc und W. Wenk, Z. physik. Chem. **68** (1910) 109.
- 9a. P. Gaubert, Bull. Soc. franç. Min. **17** (1894) 121.
- 9b. P. Gaubert, Bull. Soc. franç. Min. **23** (1900) 211.
- 9c. P. Gaubert, C. R. Acad. Sci. Paris **142** (1906) I 937.
- 9d. P. Gaubert, C. R. Acad. Sci. Paris **172** (1921) I 1299.
- 9e. P. Gaubert, C. R. Acad. Sci. Paris **149** (1909) 1004.
- 9f. P. Gaubert, C. R. Acad. Sci. Paris **204** (1937) 599.
10. O. Hahn, H. Käding und R. Mumbrauer, Z. Kristallogr. (A) **87** (1934) 387
desgl. Naturwiss. **20** (1932) 86.
11. Spangenberg-Neuhaus, Chem. d. Erde, **5** (1930) 437.
12. H. Seifert, Fortschr. Min. **20** (1936) 324; **22** (1937) 185.
13. Tammann und Laas, Z. anorg. Chem. **172/73** (1928) 65
- 14a. A. Neuhaus, Chem. d. Erde **5** (1930) 554.
- 14b. A. Neuhaus, Chem. d. Erde **5** (1930) 529.
15. H. Buckley, Z. Kristallogr. (A) **88** (1934) 248; desgl. (1934) 381.
16. C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc. London (A) **141** (1933) 567.
- 17a. Rigterink and France, J. physic. Chem. **42** (1938) 1079.
- 17b. W. G. France and K. M. Wolfe, J. physic. Chem. **45** (1940) 395.
- 18a. A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) **97** (1937) 28.
- 18b. A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) **97** (1937) 112.
- 18c. A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) **103** (1941) 297.
- 18d. A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) **104** (1942) 197.
19. C. Weygand, Hand- u. Jahrb. d. Chem. u. Physik **2**, III C, 1941 (ab S. 100)
20. F. Laves, Z. Elektrochem. **45** (1939) 2.
21. P. Niggli, Lehrbuch d. Mineralogie u. Kristallochemie, Berlin 1941, S. 620.
22. C. Wagner, Ber. dtach. keram. Ges. **19** (1938) 209; desgl. Physik. Z. **36** (1935) 721.
23. Mehmel und Nespital, Z. Kristallogr. **88** (1934) 345.
24. A. Neuhaus, Angew. Chemie, **54** (1941) 525.
25. A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 177.
26. A. Kofler, Ber. dtach. chem. Ges. **75** (1942) 998.
- 27a. L. Royer, Bull. Soc. franç. Min. **51** (1928) 7.
- 27b. L. Royer, C. R. Acad. Sci. Paris **196** (1933) 282.
- 28a. M. Volmer, Z. physik. Chem. (A) **119** (1926) 277.
- 28b. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Verl. Steinkopff, 1939.
29. W. Kossel, s. Falkenhagen, Quantentheorie u. Chemie, Vorträge Leipziger Universitätswoche 1928 u. Angew. Chem **56** (1943) 33.

- 30a. I. Stranski, Z. physik. Chem. (A) **142** (1929) 453.
- 30b. I. Stranski, Z. physik. Chem. (A), Bodenstein-Festband (1931) 230.
- 30c. I. Stranski und R. Kaischew, Physik. Z. **36** (1935) 393.
- 30d. I. Stranski und L. Krastanow, Sitzungsab. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **146** (1938) 797.
- 31. A. Neuhaus, Z. physik. Chem. (A) **191** (1943) 359—374.
- 32a. A. Neuhaus, Z. physikal. Chem. (A) 1943 (im Druck).
- 32b. A. Neuhaus, N. Jahrb. Min. Monatsh. (A) 1943 (im Druck).
- 32c. A. Neuhaus, Naturwiss. **31** (1943) (im Druck).
- 33. L. H. Borgström, Societas Scient. Fennica, Comm. Physico-Math. **8** (1935) 18.
- 34. A. Johnsen, Wachstum und Auflösung der Kristalle, Leipzig 1910.
- 35. R. Groß, Abh. Sächs. Ges. **35** (1918) 137.
- 36. O. Mügge, Z. Kristallogr. **62** (1925) 415.
- 37. A. Neuhaus, Z. Kristallogr. **68** (1928) 15.
- 38. K. Spangenberg, N. Jahrb. Min. B.-B. **57** (1928) 1197.
- 39. G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte u. Molekularstruktur. Stuttgart 1937.
- 40. K. L. Wolf, Theoret. Chemie, Bd. III.
- 41. H. Hoyer, Z. Elektrochem. **49** (1941) 61.
- 42. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen. 2. Aufl. Stuttgart 1927.
- 43. E. Hertel und Mitarbeiter, zahlr. Arb. in Z. physik. Chem. (B) ab 1929.
- 44. H. Strunz, Naturwiss. **30** (1942) 526.

Darmstadt, den 24. Februar 1943.

Eingegangen am 26. Februar 1943.

Bücherbesprechungen.

C. Zwikker, *Technische Physik der Werkstoffe*. Berlin, Julius Springer. 1942. VII + 230 S., 300 Abbildungen. RM. 24,—.

Dieses Buch ist durch Erweiterungen und Ergänzungen aus Vorlesungen entstanden und hat sich zum Ziel gesetzt, den heutigen Stand unseres Wissens über den festen Körper zu umreißen. Es wird eingeleitet durch Abschnitte über die Elementarteilchen, die sie miteinander verbindenden Kräfte und die allgemeinen Aufbauprinzipien des festen Körpers. Die den Hauptteil darstellenden Kapitel tragen die Überschriften: Anisotropie, Elastizität, mechanische Schwingungen, thermische Eigenschaften, strukturbedingte Eigenschaften, Umwandlungen, Nachwirkung und Dämpfung, und elektronische Eigenschaften. In den Abschnitten, die zu den einzelnen Kapiteln gehören, sind nun in meisterhafter Weise die wichtigsten und aktuellen Ergebnisse und Probleme behandelt oder auch nur angedeutet, die sich heute im Zusammenhang mit festen Körpern nennen lassen. Naturgemäß tritt dabei die Kristallographie in den Vordergrund, besonders reizvoll sind ihre Berührungspunkte und Übergänge zu verwandten Gebieten dargestellt, Leitfähigkeit, thermische Ausdehnung, Multi- und Rarikonstantentheorie, Gitterenergie, optische Gitterschwingungen, der Brillouinsche Körper und vieles andere findet seine besondere Besprechung. Beim ersten Blättern hält man bei dieser Fülle des zu behandelnden Tatsachenmaterials eine gründliche Beschreibung für beinahe unmöglich. Die sorgfältigere Lektüre überzeugt aber sehr schnell, daß der Verfasser nicht nur sein Vorhaben glücklich durchgeführt hat, sondern daß es ihm außerdem an sehr vielen Stellen gelungen ist, durch Kombination zunächst weit entfernt scheinender Gebiete recht interessante und sicher auch den Fachmann fesselnde Perspektiven zu schaffen. Dabei wird das grundsätzlich wichtige Ergebnis kurz, aber meist treffend umrissen, dem Leser bleibt es dann überlassen, das gedankliche Gebäude auszubauen und es bei Bedarf durch Literaturstudium der experimentellen Einzelheiten wohnlich zu machen. Hervorgehoben sei noch die gute Ausstattung des Buches, besonders auch die vielen zum Teil ganz neuen Abbildungen und Tabellen.

Rogowski.

Strukturbericht:

52. Titelsammlung.

(1. November 1942 bis 31. Mai 1943.)

Bearbeitet von G. Menzer, Berlin-Dahlem.

I. Allgemeiner Teil.

1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

J. S. Anderson, Krystallochemie II. Die Chemie der Silicate. Austral. chem. Inst. J. Proc. 7 (1940) 319—331; III. Austral. chem. Inst. J. Proc. 7 (1940) 349—360 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 2886].

A. E. van Arkel, Symposium über Wasserbindung. I. Theoretische Einleitung; die Bindung in anorganischen Verbindungen. Chem. Weekbl. 89 (1942) 398—400 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 3]. — Hydrate.

D. Balarew, Der disperse Bau der Kristallsysteme und das Problem der Kristallformen. Zbl. Mineral. [A] 1942 57—59.

D. Balarew, Die neueste Theorie des Kristallwachstums. II. Zbl. Mineral. [A] 1942 187—190, 1 Fig.

D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. X. Kolloid-Z. 101 (1942) 47—52, 1 Fig.; XII. Kolloid-Z. 101 (1942) 167—169; XI. Kolloid-Z. 101 (1942) 277—296, 32 Fig.

M. A. Bargaés, Molekularstruktur der anorganischen Substanzen. Farmac. nueva 7 (1942) 214—224 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1033].

□ R. M. Barrer, Diffusion in and through solids. New York: Macmillan

1941 XIII + 464 S., 158 Fig. [zit. nach J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 1013].

R. P. Bell, Polarisability and inter-nuclear distance. Trans. Faraday Soc. 88 (1942) 422—429. — Kernabstände in zweiatomigen Molekülen.

M. Benjamin, R. O. Jenkins, The distribution of autoelectronic emission from single crystal metal points. II. The adsorption, migration and evaporation of thorium, barium and sodium on tungsten and molybdenum. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 225—235, 10 Tafeln.

K. Birus †, F. Möglich und R. Rompe, Über einige die Kristallphosphore und Isolatoren betreffende Fragen. Physik. Z. 44 (1943) 122—129, 1 Fig.

M. Blackman, The theory of the specific heat of solids. Rep. Progr. Physics 8 (1942) 11—30, 5 Fig.

M. Blackman, On the relation of Debye theory and the lattice theory of specific heats. Proc. Roy. Soc. London [A] 181 (1942) 58—67, 1 Fig.

M. Blackman, M. Born, Raman's theory of specific heat of crystals. Nature [London] 150 (1942) 55.

K. Bleuler et J. Weigle, Théorie de l'influence des vibrations thermiques sur la réflexion des rayons X par les cristaux. Helv. physica Acta 15 (1942) 558—570. — Theoretische Untersuchung

K. Bleuler et J. Weigle, Remarques sur la diffraction des rayons X par les ondes thermiques. C. R. Soc. Physique Hist. natur. Genève 59 (1942) 210—212 (Vortrag). — Theoretische Untersuchung.

C. J. F. Böttcher, Eine Methode zur Berechnung der Polarisierbarkeit und des Radius von Molekülen und Ionen. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62 (1943) 325—333, 4 Fig.

L. Bonnelance et K. Bleuler, Les termes d'ordre supérieur dans la diffraction des rayons X par les cristaux. C. R. Soc. Physique Hist. natur. Genève 59 (1942) 213—216, 1 Fig. (Vortrag). — Theoretische Untersuchung.

M. Born, Effect of thermal vibrations on the scattering of X-rays. III. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 397—413, 3 Fig.

M. Born, K. Lonsdale, Temperature variation of diffuse scattering of X-rays by crystals. Nature [London] 150 (1942) 490.

□ A. Boutaric, Les rayons X. Paris: Presse Univ. de France [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1646].

A. Boutaric, Der Diamagnetismus und die Struktur der Moleküle. Rev. sci. 79 (1941) 521—522 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 1433].

R. M. Bozorth, Die physikalische Grundlage des Ferromagnetismus. J. Washington Acad. Sci. 81 (1941) 379 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 2460].

C. W. Bunn, Röntgenstrahlen in der chemischen Forschung. Chem. Trade J. chem. Engr. 108 (1941) 323—324 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 2669].

W. G. Burgers, Schematic representation of nuclear growth in deformed metals. Physica 9 (1942) 987—995, 5 Fig.

G. Carobbi, Feruccio Zambonini und die Isomorphie. Chim. Ind., Agric., Biol., Realizzaz. corp. 18 (1942) 73—78 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 2].

E. Cerasoli, Die Polymorphie. Chim. Ind., Agric., Biol., Realizzaz. corp. 17 (1941) 544—545 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 483].

T. S. Chang and C. C. Ho, Arrangements with given number of neighbours. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 345—365, 2 Fig. — Mathematische Untersuchung.

P. D. Dankov, Mechanism of formation and development of a latent photographic image. C. R. Acad. Sci. URSS [N. S.] 24 (1939) 773—778, 2 Fig. — Strukturbetrachtung.

Ch. Darwin, The extreme properties of matter. Nature [London] 151 (1943) 237—242, 3 Fig. (Vortrag).

U. Dehlinger und G. E. R. Schulze, Aufbau der Kristalle. 3. Physik 10 (1942) 35—49. — Sammelreferat.

□ H. B. Dorgelo, Electronen, atomen en moleculen. 3. Aufl. Delft: Uitg. Waltmann. 176 S. [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1754].

W. E. Duncanson, Momentum distribution in molecular systems. Part IV. The hydrogen molecular ion H_2^+ . Proc. Cambr. phil. Soc. 37 (1941) 397—405, 1 Fig.; W. E. Duncanson and C. A. Coulson, Part V. Momentum distribution and the shape of the Compton line for CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 and C_2H_6 . Proc. Cambr. phil. Soc. 37 (1941) 406—421, 6 Fig.

P. P. Ewald, Theory of X-ray diffraction. Nature [London] 150 (1942) 450—451.

J. D. Fast, Gasdurchlässigkeit von Metallen. Philips' techn. Rdsch. 6 (1941) 369—376, 7 Fig.

J. D. Fast, Versuche über die Gasdurchlässigkeit von Metallwänden. Philips' techn. Rdsch. 7 (1942) 73—81 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 1547].

Chr. Finbak, Rotation von Molekülen und Ionen in Krystallen. Nord. Kemikermøde Forh. 5 (1939) 177—183 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 2668].

Chr. Finbak, Der Schmelzprozeß. II. Die molare Schmelzentropie anorganischer Salze. Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 2 (1942) 67—68 [zit. nach CZ, 114 (1943) I 933—934].

H. Flemberg, Optical spectra within the ordinary X-ray region recorded with curved crystal. Arkiv Mat., Astron. Fysik 28 A (1942) Nr. 18, 1—47, 9 Fig., 2 Tafeln.

J. Fridrichsons, Über die Zahl der durch Röntgenstrahlen in Luft erzeugten Photo- und Rückstoßelektronen. Acta Univ. Latviensis, mat. Dabas Zinātņu Fak. 8 (1940) 363—368 [zit. nach CZ, 118 (1942) II 630].

K. Fuchs and H. W. Peng, Crystal theory of metals: calculation of the elastic constants. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 451—476.

R. Fürth, On the theory of finite deformations of elastic crystals. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 285—304, 1 Fig.

R. Gianasso, Atomdurchmesser, Ionisationspotential und Kompressibilität einfacher Körper. Atti R. Accad. Torino (Cl. Sci. fisich. mat. natur.) 77 (1942) 189—197 [zit. nach CZ, 118 (1942) II 2768].

L. Graf, Zum Gefügebau der Realkristalle. Die Ausbildung der Mosaikstruktur in gegossenem, plastisch verformtem und rekristallisiertem Material. Z. Physik 121 (1943) 73—99, 11 Fig.

R. Grafe, Über Oberflächenenergie und Koordinationszahl. Nova Acta Leopoldina [N. F.] 12 (1942) 141—194 [zit. nach CZ, 114 (1943) I 712].

B. Gudden, Die Abhängigkeit des elektrischen Leitungsvermögens von den stöchiometrischen Abweichungen bei Halbleitern. Chem. 55 (1942) 322 (Vortragsreferat).

A. Guinier, Die Optik der Röntgenstrahlen und ihre Anwendungen. Rev.

sci. 79 (1941) 355—362 [zit. nach CZ, 118 (1942) II 2457].

Ph. Haglund, An experimental investigation into L-emission spectra. Arkiv Mat., Astron. Fysik 28 A (1941) Nr. 8 1—70, 20 Fig.

G. Hägg, Grundlagen der Krystalstrukturbestimmung. Tekn. Tidskr. 72 (1942) 479—485 [zit. nach CZ, 114 (1943) I 1139].

G. Hägg, Hauptzüge der röntgenkrystallographischen Forschungsergebnisse. Tekn. Tidskr. 72 (1942) 485—493 [zit. nach CZ, 114 (1943) I 1139].

E. A. Hauser, Eine einfache Methode zum Bau von dichtest gepackten Molekül- und Krystalmodellen. J. chem. Education 18 (1941) 164—166 [zit. nach CZ, 118 (1942) II 628]. — Korkbälle mit Kautschuküberzug.

J. A. Hedvall, Fehlbaurscheinungen in festen Stoffen und ihre technische Auswirkung. Chem. 55 (1942) 334 (Vortragsreferat).

J. A. Hedvall, Störungszustand und katalytische Wirkung. Tekn. Tidskr. 72 (1942) Nr. 32 Kemi 57—63 [zit. nach CZ, 114 (1943) I 364].

J. A. Hedvall, Verschiedene Typen von Störungen in Kristallgittern und ihr Einfluß auf chemische Reaktionen und Oberflächenaktivität. Chalmers tekn. Högskolas Handl. 1942 Nr. 4 1—25 [zit. nach CZ, 114 (1943) I 1138].

J. A. Hedvall, Einwirkung von im gewöhnlichen Sinne nicht reagierenden Gasen auf die chemische Aktivität fester Stoffe. IVA 1942 48—64 [zit. nach CZ, 118 (1942) II 1101—1102].

J. A. Hedvall, Reaktionswege und Fehlbaueffekte in glastechnisch und keramisch wichtigen Systemen. Glas-techn. Ber. 20 (1942) 34—42 [zit. nach CZ, 118 (1942) II 1102—1103].

E. K. Herling, Part taken by close packing of crystals in the diffusion of helium. C. R. Acad. Sci. URSS [N. S.] 24 (1939) 274—277.

□ C. Hoenig, Elektronen-Stereoskopie als Methode für das Atom-, Molekül- und Kristallisations-Problem. Zürich: Verlag Aristoteles 1942 58 S., 51 Fig.

W. Hofmann, Kriechversuche an Bleieinkristallen. Ber. Ges. Freunden Techn. Hochsch. Berlin 1941 62—64 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 375].

H. Hoyer, Wasserstoffbrücken. Z. Elektrochem. 49 (1943) 97—135, 40 Fig. — Sammelreferat.

C. A. Hutchison and H. L. Johnston, The atomic weight of fluorine calculated from density and x-ray data. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 1580—1582.

R. Jaeger, Die Bleiäquivalenz von Thorium gegenüber Röntgenstrahlen und Radium- γ -Strahlung. Physik. Z. 44 (1943) 153—156, 2 Fig.

R. Jagitsch, Beitrag zur Deutung des Reaktionsmechanismus bei der Umsetzung zwischen Oxyden und Salzen der Sauerstoffsäuren in Pulvergemischen. I. Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 15 A (1942) Nr. 17, 1—37, 10 Fig.

H. A. Jahn, Diffuse scattering of X-rays by crystals. II. Detailed calculation of the surfaces of isodiffusion for the (002), (112), (222) and (110) reflexions of sodium single crystals. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 476—483, 4 Fig.

R. P. Johnson, Atomic mechanisms of diffusion. Appl. Physics 12 (1941) 303 (Vortagsreferat).

E. Justi, Krystallbau und Leitvermögen der Metalle. Forsch. Fortschr. 18 (1942) 65—70 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 135].

R. Kaischew, Über die elementaren Anlagerungs- und Abtrennungsvorgänge an Krystalloberflächen und über die Gleichgewichtsbedingungen endlicher Krystalle. Annu. Univ. Sofia, Fac. physico-math. 37 (1940/41) Nr. 2 1—15 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 2668].

Kersten, Kristallbaufehler und Ferromagnetismus. Chem. 56 (1942) 320 (Vortagsreferat).

□ J. Killian, Crystals: secrets of the inorganic. London: Gifford 1941 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 128].

□ A. I. Kitaigorodskij, Leitfaden der Röntgenstruktur-Analyse. Moskau-Leningrad, Staatsverlag techn.-theor. Lit. 1940 316 S., russ. [zit. nach J. techn. Physik USSR 10 (1940) 1473].

M. Kohler, Die elektrischen und thermischen Eigenschaften von Metallen im Magnetfeld. Ann. Physik [5] 42 (1942) 142—164, 1 Fig.

W. Kossel, Gerichtete chemische Vorgänge (Auf- und Abbau von Kristallen). Chem. 56 (1943) 33—41, 31 Fig. (Vortrag).

□ E. O. Kraemer, F. E. Bartell, and S. S. Kistler, Advances in colloid science. Vol. I. Interscience Publishers 1942 [zit. nach Trans. Faraday Soc. 38 (1942) 429—431].

H. Kulenkampff und H. Sese-mann, Untersuchungen zum Emissionsprozeß der Röntgenbremsstrahlung. Physik. Z. 43 (1942) 410—415, 5 Fig.; Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 23 (1942) 41—42 (Vortagsreferat).

M. v. Laue, Das elektrische Elementarquantum und die Röntgenstrahl-Interferenzen. Scientia [Milano] [4] 36 (1942) 14—19.

J. Laval, Diffusion cristalline des rayons X par l'agitation thermique des atomes. J. Physique Radium [8] 4 (1943) 1—12, 14 Fig.

K. Lichtecker, Über den „Auflockerungsgrad“ fester Körper. (Zusammenhang von Schmelzwärme und Wärmeinhalt beim Schmelzpunkt). Z. Elektrochem. 48 (1942) 669—671.

A. E. Lindh, K-Röntgenemissionslinien von Argon. Arkiv Mat., Astron. Fysik 29 B (1942) Nr. 5 1—4.

□ H. Lindner, Atome bauen die Welt. (Eine anschauliche Chemie). Stuttgart:

Franckh'sche Verlagsbuchhandlung). 82 S., 5 Tafeln, 123 Fig.

H. Lipson, D. P. Riley, Absolute X-ray wave-lengths. Nature [London] 151 (1943) 250—251.

K. Lonsdale, Crystal dynamics of rocksalt. Nature [London] 149 (1942) 698—699.

K. Lonsdale and H. Smith, A secondary diffraction effect on Laue photographs of diamond. Proc. phys. Soc. [London] 53 (1941) 529—531, 4 Fig.

W. Lüdy, Der Einfluß der Temperatur auf das dynamisch-elastische Verhalten von Seignetteelektrika. Helv. physica Acta 15 (1942) 527—552, 14 Fig.

Ch. Kw. Lui, An anomalous crystal photo-effect in *d*-tartaric acid single crystals. Physic. Rev. [2] 60 (1941) 529—531, 4 Fig.

F. Machatschki, Bemerkung zu dem Artikel „Isotypie und Isomorphie“ von H. Strunz in dieser Zeitschr. 30, 526 (1942). Naturwiss. 31 (1943) 43; H. Strunz, Zur Bemerkung von F. Machatschki, Naturwiss. 31 (1943) 93—94.

S. Melmore, Open packing of spheres. Nature [London] 149 (1942) 669, 1 Fig.

P. H. Miller, jr., Radioactive methods in diffusion. Appl. Physics 12 (1941) 303—304 (Vortragsreferat).

F. Möglich und R. Rompe, Zur Hedvallschen Störstellenwanderung. Physik. Z. 44 (1943) 77—83, 2 Fig.; Naturwiss. 31 (1943) 69.

G. T. Moody und W. H. Mills, Sir William J. Pope. 1870—1939. J. chem. Soc. [London] 1941 697—715 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 493].

E. W. Müller, Zur Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bei der Feldemission. Z. Physik 120 (1943) 261—269, 4 Fig. — *W*-Kristalle.

E. W. Müller, Das Auflösungsvermögen des Feldelektronenmikroskops.

Z. Physik 120 (1943) 270—282, 9 Fig. — Elektronenemission von *W*-Kristallen.

R. S. Mulliken, Correlation of energy levels of linear and bent triatomic molecules, and the ultraviolet *CS*₂ absorption spectrum. Physic. Rev. [2] 60 (1941) 506—513, 1 Fig.

A. Neuhaus, Über „partiell-isomorphe“ Systeme. (Anomale Mischkristalle und orientierte Abscheidung). Chem. 56 (1943) 49—50 (Vortragsreferat).

A. Neuhaus, Bemerkungen und Ergänzungen zur Arbeit von L. Kofler und A. Kofler: „Isomorphie, Impfverwandtschaft und Korrespondenz“. Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] 76 (1943) 531—534.

P. Niggli, Beziehungen zwischen hypokubischer und hypoexagonaler Syngonie. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 22 (1942) 305—325, 6 Fig.

□ P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie. 3. Aufl., Teil 2: Kristalloptik und Strukturbestimmung. Berlin: Gebr. Bornträger 1942. VIII + 214 S. (S. 689—902), 122 Fig.

N. N. Der verstorbene Sir William Bragg. Electr. Rev. 180 (1942) 374 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1].

□ I. Noddack, Entwicklung und Aufbau der chemischen Wissenschaft. (Wissenschaftskunde in Einzeldarstellungen, Heft 1). Freiburg i. Br.: Schulz Verlag 1942. 51 S.

W. Nowacki, Fehlordnungerscheinungen in Festkörpern. Techn. Ind. schweiz. Chemiker-Ztg. 25 (1942) 57—65.

W. Nowacki, Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften kristallisierter Verbindungen. II. Die allgemeinen Bauprinzipien organischer Verbindungen. Helv. chim. Acta 26 (1943) 459—462, 2 Fig.

P. Ohlin, Structure in the short-wave-length limit of the continuous X-ray spectrum. Arkiv Mat., Astron. Fysik 20 A (1942) Nr. 3 1—10, 6 Fig.

P. Ohlin, New determination of h/e with X-rays. *Arkiv Mat., Astron. Fysik* 29 B (1942) Nr. 4 1—6, 2 Fig.

W. J. C. Orr, Factors determining electrolytic dissociation. Part II. The free energies of dissociation of salt molecules in aqueous solution. *Phil. Mag.* [7] 81 (1941) 51—61, 2 Fig.

□ A. Portevin, Introduction à l'étude des métaux, structure et propriétés. Paris: Tournier et Constans 1941. I + 35 + III S. [zit. nach CZ. 118 (1942) II 864].

A. Portevin, Über die Hundertjahrfeier von D. K. Tschernow: Rolle der Krystallographie bei den Anfängen der Metallographie. *Métaux et Corros.* 16 (17) (1941) 88—89 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 494].

V. Protopopov, An x-ray spectrograph of high luminosity for chemical analyses. *J. techn. Physik (USSR)* 10 (1940) 1281—1288, 12 Fig., russ.

F. Raaz, Neue Wege zur Trachterfassung. I. *Zbl. Mineral. [A]* 1942 200—208; II. *Zbl. Mineral. [A]* 1942 209—224, 8 Fig.

C. V. Raman, Reflexion of X-rays with change of frequency. *Nature [London]* 150 (1942) 366—369, 1 Fig.

L. van Reijen, Diffuse vlekken in Röntgenografische éénkristal-opnamen. *Nederl. Tijdschr. Natuurk.* 10 (1943) 70—72. — Sammelreferat.

N. Riehl, K. G. Zimmer, Zur Energieausbreitung in festen Körpern und Molekülkomplexen. *Naturwiss.* 80 (1942) 708—709.

S. Z. Roginskij, Kinetik des Kristallwachstums. *J. physik. Chem. (USSR)* 18 (1939) 1040—1052, russ.

A. Romeo, Elektronenkonfiguration und Stabilität der Moleküle. *Chim. Ind., Agric., Biol., Realizzaz. corp.* 18 (1942) 223—225 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1856].

A. E. Sandström, The K-absorption spectra of Al and Mg. *Arkiv Mat.,*

Astron. Physik 28 A (1942) Nr. 17 1—12, 3 Fig.

A. E. Sandström, Further notes on the K-absorption spectrum of magnesium. *Arkiv Mat., Astron. Fysik* 29 B (1942) Nr. 3 1—7, 2 Fig. — Brillouin-Zonen.

K. Sarginson, The effect of thermal vibrations on the scattering of X-rays. II. *Proc. Roy. Soc. London [A]* 180 (1942) 305—320. — Theoretische Untersuchung.

I. I. Sasslawski, Die Abhängigkeit der Krystallstruktur von den chemischen Eigenschaften. *Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo (USSR)* 1940 Nr. 3 44—51, russ. [zit. nach CZ. 118 (1942) II 863].

E. Saur, Experimentelle Untersuchungen über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten. I. Die Feinstruktur der TiK-Absorptionskante von Titan und einfachen Titanverbindungen. *Ann. Physik* [5] 42 (1942) 223—240, 12 Fig.; II. Die Feinstruktur der VK-Absorptionskante von Vanadin und einfachen Vanadinverbindungen. *Ann. Physik* [5] 42 (1943) 348—356, 9 Fig.

F. Sauter, Zur Theorie der metallischen Elektrizitätsleitung. *Ann. Physik* [5] 42 (1942) 110—141, 1 Fig.

K. Schäfer, Umwandlungserscheinungen im festen Aggregatzustand. *Chem.* 56 (1943) 99—105, 3 Fig. (Vortragreferat).

H. Schlechtweg, Zur Quantenmechanik der Sekundärelektronenemission von Übergangsmetallen. *Naturwiss.* 81 (1943) 204—205.

A. Schleede, Komplexbildung, Absorption und Lumineszenz. *Chem.* 55 (1942) 294 (Vortragreferat, wiederholt und berichtigt).

N. A. Schlesinger und F. P. Sorokin, Experimentelle Prüfung der Theorie der Mischkristalle). *J. physik. Chem. (USSR)* 18 (1939) 1502—1508, russ.

M. Schön, Über die Temperaturabhängigkeit der Helligkeit von Kristallphosphoren bei monochromatischer Anregung. *Naturwiss.* **31** (1943) 169.

M. Schön, Eine Bemerkung zur Abklingung der Phosphoreszenz von Kristallphosphoren. *Naturwiss.* **31** (1943) 203—204.

F. Seel, Beiträge zur Quantenmechanik der chemischen Bindung. II. Bindungssystem und Stereochemie der Kumulene. *Z. physik. Chem. [B]* **53** (1943) 103—116, 3 Fig.

F. Seitz and T. A. Read, The theory of the plastic properties of solids. IV. *Appl. Physics* **12** (1941) 538—554, 13 Fig.

W. H. Shaffer and A. H. Nielsen, The near infra-red spectra of linear Y_2X_2 molecules. Part I. Theory. *J. chem. Physics* **9** (1941) 847—852, 2 Fig.

U. Sinogowitz, Herleitung aller homogenen nicht kubischen Kugelpackungen. *Z. Kristallogr.* **105** (1943) 23—52, 16 Fig.

□ A. Sommerfeld, Vorlesungen über theoretische Physik. Bd. I. Mechanik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker und Erler 1943. XII + 275 S., 58 Fig.

I. N. Stranski, Über Wachstumserscheinungen an *Cd*-Einkristallen. *Tekn. Samfund. Handl.* 1941 131—137 [zit. nach CZ. **113** (1942) II 135]. — Beziehung zum Gitter.

L. Sturkey and B. P. Ramsay, A general interferential method. *Phil. Mag.* **31** (1941) 13—23, 2 Fig.

R. Suhrmann und W. Kundt, Über die Sekundäremission reiner Metallschichten im ungeordneten und geordneten Zustand und deren Durchlässigkeit für Sekundärelektronen. *Z. Physik* **120** (1943) 363—382, 10 Fig.

J. Terminasov, X-ray studies of the plastic deformation of crystals. III. *J. techn. Physik (USSR)* **9** (1939) 1740—1744, 11 Fig., russ.

B. Težak, Zur Kenntnis der Fällungsvorgänge. III. Der Einfluß der Größe und der Wertigkeit der Gegenionen auf die Struktur der elektrokinetischen Doppelschicht bei *AgCl*-Oberflächen in wässrigen Lösungen. *Z. physik. Chem. [A]* **191** (1942) 270—283, 13 Fig.

R. Truchet, Anwendung physikalischer Methoden zur Bestimmung der chemischen Konstitution. *Rev. sci.* **80** (1942) 104—116 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1641].

I. Waller, Streuung und Interferenz von Röntgenstrahlen. *Tekn. Tidskr.* **72** (1942) 473—478 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1138].

J. Weigle, Influence des vibrations thermiques sur la diffraction des rayons X et réseau de Fourier. *Helv. physica Acta* **15** (1942) 162—174. — Theoretische Untersuchung.

J. Weigle, Ondes thermiques dans les cristaux et diffraction des rayons X. *C. R. Soc. Physique Hist. natur. Genève* **59** (1942) 56—58. — Theoretische Untersuchung.

H. Welker, Zur Elektronentheorie der Supraleitung. *Physik. Z.* **44** (1943) 134—138, 6 Fig.

C. Weygand, Bemerkungen zur chemischen Morphologie überhaupt sowie zu einer Abhandlung von L. und A. Kofler. *Ber. Dtsch. chem. Ges. [B]* **76** (1943) 535—539.

J. Willems, Zur Chemie der orientierten Verwachsung von Kristallen organischer Verbindungen. *Naturwiss.* **31** (1943) 146—147, 1 Fig.

□ F. Wissak, Röntgenstrahlen. Berlin: Walter de Gruyter 1943. 152 S., 98 Fig. (Samml. Götschen, Bd. 950).

C. Zwickler, Brucherscheinungen bei kristallinen Stoffen. *Polytechn. Weekbl.* **36** (1942) 120 [zit. nach CZ. **113** (1942) II 2460].

J. Ameler, Versuche über die Keimbildung in übersättigten Lösungen. *Helv. physica Acta* 15 (1942) 699—732, 18 Fig.

W. Bantle, Die spezifische Wärme seignette-elektrischer Substanzen. Dielektrische Messungen an KD_3PO_4 -Kristallen. *Helv. physica Acta* 15 (1942) 373—404, 20 Fig., 2 Tafeln.

W. Bantle, G. Busch, B. Lauterburg, P. Scherrer, Der spontane Kerreffekt an KH_2PO_4 - und KH_2AsO_4 -Kristallen. *Helv. physica Acta* 15 (1942) 324—325, 1 Fig. (Vortragsreferat).

W. Bantle und W. Lüdy, Das elastische Verhalten seignette-elektrischer Substanzen. *Helv. physica Acta* 15 (1942) 325—327, 1 Fig. (Vortragsreferat).

R. Bechmann, Längsschwingungen rechteckiger Quarzplatten. *Z. Physik* 120 (1942) 107—120, 6 Fig.

A. Boos, Ätzversuche an Calcit, Rhodochrosit und Siderit. *N. Jahrb. Mineral., Abhandl.* 78 (1943) 89—130, 23 Fig., 4 Tafeln.

A. Brieghel-Müller, Beiträge zur Technik der Keimbildung und Kristallisation in Saccharoselösungen. *Kolloid-Z.* 161 (1942) 174—182, 19 Fig.

G. Busch und E. Ganz, Dielektrische Messungen an KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 bei tiefen Temperaturen. *Helv. physica Acta* 15 (1942) 501—508, 5 Fig.

J. Cabannes, Einführung in das Studium des Raman-Effektes von Kristallen. *Rev. sci.* 80 (1942) 60—68 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2340].

□ E. Cerasoli, Elementi di cristallografia. Arpino: G. Fraioli 1941. VI + 137 S. [zit. nach CZ. 113 (1942) II 383].

W. Dickler, Über Thermospannungen im einmetallischen Kreis, geprüft an Einkristallen aus Zink, Kadmium und Wismut. *Physik. Z.* 43 (1942) 422—428, 6 Fig.

H. van Dijk, Initial susceptibility of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ between 20.5 and 1.0° K. *Physica* 9 (1942) 729—736, 1 Fig.

H. van Dijk and W. U. Auer, Specific heat of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ between 1.0 and 4.0° K. *Physica* 9 (1942) 785—800, 4 Fig.

R. Extermann et J. Weigle, Anomalie de la chaleur spécifique du chlorure d'ammonium. *Helv. physica Acta* 15 (1942) 455—461, 5 Fig.

F. Falini, Analisi dei fenomeni che si osservano al microscopio a luce polarizzata non parallela. *Periodico Mineral.* 13 (1942) 119—137, 10 Fig., 1 Tafel.

F. Falini, Costruzione grafica delle isogire. *Periodico Mineral.* 13 (1942) 175—183, 5 Fig.

A. B. Focke, Abscheidung von Polonium in Wismutkristallen. *J. Washington Acad. Sci.* 31 (1941) 374 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2668—2669].

W. G. France and K. M. Wolfe, Adsorption at crystal-solution interfaces. XII. A study of the adsorption of isomeric dyes by crystals of cupric acetate during their growth from solution. *J. Amer. chem. Soc.* 63 (1941) 1505—1507, 1 Fig.

A. N. Gerritsen, Een overzicht van de magnetische eigenschappen van Bismuth. *Nederl. Tijdschr. Natuurk.* 10 (1943) 160—170, 4 Fig.

W. Hackett and A. M. Thomas, Die Durchschlagsfestigkeit von Glimmer und ihre Temperaturabhängigkeit. *J. Instn. electr. Engr., Part I* 88 (1941) 295—303 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 1548].

J. A. Hedvall und R. Hedin, Über die Bedeutung der Oberflächenart für die Geschwindigkeit von Oxydationsprozessen und thermischen Zerfallsprozessen fester Stoffe. *Chem.* 56 (1943) 45—47, 5 Fig.

J. C. Hupsq, The magnetic susceptibilities of copper potassium sulphate hexahydrate. *Physica* 9 (1942) 633—640, 3 Fig.

L. Kellner, Dispersion in the far infra-red. *Rep. Progr. Physics* 8 (1941) 200—211.

J. Kerékgyártó, Radioaktiv-kinetische Untersuchungen über die Austauschprozesse an heteropolaren Kristalloberflächen. Magyar Chem. Folyóirat 47 (1941) 121—148 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 363].

W. Kleber, Eine anschauliche Deutung zur Entstehung der Lichtbrechung in Kristallen. Zbl. Mineral. [A] 1942 161—167.

A. Kofler, Normale Mischkristallbildung bei einigen sogenannten massen-isomorphen Stoffen. Z. physik. Chem. [A] 191 (1942) 241—247.

L. Kofler und A. Kofler, Isomorphie, Impfverwandtschaft und Korrespondenz. Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] 75 (1942) 1649—1658, 6 Fig.

W. Ja. Kurbatow und A. S. Moisejew, Abhängigkeit der Kristallform von Alaunen von p_H . Arb. Leningrader chem.-technol. Rote-Fahne-Inst. Leningrader Rates 9 (1940) 125—133 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 862—863].

H. Kurzke und J. Rottgardt, Über die Entfärbung von Alkalihalogenuidkristalliten. II. Entfärbungsuntersuchungen an mikrokristallinen durch Kathodenstrahlen verfärbten Schichten. Ann. Physik [5] 41 (1942) 584—596, 6 Fig.

F. Laves, Th. Ernst, Die Sichtbarmachung des Charakters (+ bzw. —) äußerst schwacher Doppelbrechungseffekte. Naturwiss. 31 (1943) 68—69.

H. Mahl und I. N. Stranski, Das Verhalten des Aluminiums bei der Kristallfiguren-Ätzung. Naturwiss. 31 (1943) 12—17, 9 Fig.

J. Mélon, Détermination des biréfringences principales d'un biaxe en lumière convergente. Bull. Soc. roy. Sci. Liège 11 (1942) 310—318.

I. G. Michailow, Die Lichtzerstreuung in Kristallen durch hochfrequente elastische transversale Wellen. Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique 4 (1940) 48—51 [zit. nach CZ. 114 (43) I 2177].

F. Raaz, Kennzeichnung der Kristalltracht durch Strukturvektoren. Anz. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl. 1942 20—25 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2116].

C. V. Raman, T. M. K. Nedungadi, Optical images formed by conical refraction. Nature [London] 149 (1942) 552—553, 1 Fig.

R. Ruysseñ und J. Boone-Van den Haute, Der Einfluß hydrophiler Kolloide auf die Kristallisationsgeschwindigkeit von Bariumsulfat. Meded. Kon. Vlaamsche Acad. Wetensch. Letteren Schoone Kunsten België, Kl. Wetensch. 8 (1941) Nr. 3 3—12 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 379].

I. J. Sandee, Forms of grain boundaries as may appear on primary recrystallization of deformed metals. Physica 9 (1942) 741—754, 15 Fig.

R. W. Schmidt, Über Wachstums- und Abbauformen von Wolframkristallen, insbesondere über den Gleichstromeffekt. Z. Physik 120 (1942) 69—85, 10 Fig.

M. Schön, Zum Leuchtmechanismus der Kristallphosphore. Z. Physik 119 (1942) 463—471, 1 Fig.

A. Smekal, Ultraschallerscheinungen beim Bruchvorgang von Quarzkristallen. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 28 (1942) 39—40; Chem. 55 (1942) 234 (Vortragsreferat).

H. Tertsch, Zur graphischen Berechnung der Brechungsquotienten für eine beliebige Richtung eines doppelbrechenden Kristalles aus der optischen Indikatrix. Z. Kristallogr. 104 (1942) 446—450, 2 Fig.

H. Tertsch, Zur Hochtemperatur-Optik der Plagioklase. Zbl. Mineral. [A] 1942 137—144, 2 Fig.

K. S. Wulfsson und M. M. Lombert, Die Lichtstreuung in Quarzkristallen. Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique 4 (1940) 169—172 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 2177].

2. Quasikristalline Substanzen.

J. Briscoe, A. G. Pincus, C. S. Smith jr. und B. E. Warren, Röntgenuntersuchung von Kalkphosphat- und Kalkboratglas. *J. Amer. ceram. Soc.* **24** (1941) 116—119 [zit. nach CZ. **118** (1942) II 2768].

A. Dietzel, Deutung auffälliger Ausdehnungserscheinungen an Kieselglas und Sondergläsern. *Naturwiss.* **31** (1943) 22—23.

A. Dietzel, Über die Struktur von Silikatgläsern. *Naturwiss.* **31** (1943) 110—112, 5 Fig.

S. Geiling und R. Glocker, Die Atomanordnung in Aluminiumhydroxygel. *Z. Elektrochem.* **49** (1943) 269—273, 8 Fig.

R. L. Green, Physikalische Eigenschaften von Kaliumboratgläsern. *Ceram. Ind.* **36** (1941) Nr. 5 50 [zit. nach CZ. **118** (1942) II 2768].

R. L. Green, Röntgenstrahlenbeugung und physikalische Eigenschaften von Kaliumboratgläsern. *J. Amer. ceram. Soc.* **25** (1942) 83—89 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1645].

E. Preston, Supercooled silicates and their importance in considerations of the liquid state. *Proc. phys. Soc. [London]* **58** (1941) 568—584, 8 Fig.

A. Smekal, Glaszustand und chemische Bindungsart. *Verh. Dtsch. phys. Ges.* [3] **28** (1942) 39 (Vortragsreferat).

J. M. Stevels, The physical properties of glass. II. The density of silicate glasses. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **62** (1943) 17—27, 5 Fig.

K.-H. Sun und A. Silverman, Tantalglas: Die Reihe $K_2O-Ta_2O_5-SiO_2$. *J. Amer. ceram. Soc.* **24** (1941) 160—167 [zit. nach CZ. **118** (1942) II 2675]. — Bestimmung von Ionenabständen aus Lichtbrechungsdaten.

B. E. Warren, Zusammenfassende Betrachtung über die Atomanordnung in Gläsern. *J. Amer. ceram. Soc.* **24**

(1941) 256—261 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 2177].

3. Flüssigkeiten.

K. Fajans und O. Johnson, Apparent volumes of individual ions in aqueous solution. *J. Amer. chem. Soc.* **64** (1942) 668—678, 5 Fig.

H. Gerding und R. Westrik, The Raman spectrum of sulphur in the liquid viscous state. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **62** (1943) 68—74.

A. Latin, Die Struktur von flüssigen Metallen: „Ein Überblick“. *J. Inst. Metals* **66** (1940) 177—190 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1751].

E. Laurila, Die Streuung der Röntgenstrahlen an Edelgasen. *Ann. Acad. Sci. fennicae [A]* **57** (1940) Nr. 2 7—95, 22 Fig.

L. G. Sillén und B. Andersson, On the complex formation between Zn^{2+} and Cl^- ions. *Svensk kem. Tidskr.* **55** (1943) 13—18.

R. S. Silver, Tensile strength of water and liquid structure theory. *Nature [London]* **150** (1942) 605.

O. Steiner, Über Elektronen- und Röntgenstrahlen-Interferenzen an axial orientierten Gasmolekülen. *Chem.* **56** (1943) 30 (Vortragsreferat).

H. A. Stuart, Form und Beweglichkeit von Fadenmolekülen im Modellversuch. *Naturwiss.* **31** (1943) 123—127, 7 Fig.

B. Težak, Zur Kenntnis der Fällungsvorgänge. III. Der Einfluß der Größe und der Wertigkeit der Gegenionen auf die Struktur der elektrokinetischen Doppelschicht bei $AgCl$ -Oberflächen in wässrigen Lösungen. *Z. physik. Chem. [A]* **191** (1942) 270—283, 13 Fig.

4. Apparate und Methodik.

G. Aminoff, On new crystals to be used in chemical X-ray spectrogaphy. *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* **16 B** (1942) Nr. 10 1—5, 4 Fig.

V. Arkharov, Application of X-rays in the production of piezoquartz. J. techn. Physik (USSR) 10 (1940) 1268—1275, 2 Fig., russ.

V. Arkharov and V. Averkiev, An X-ray goniometric set to correct the sawing of quartz crystals into plates. J. techn. Physik (USSR) 10 (1940) 1276—1280, 5 Fig., russ.

C. Benedicks und P. Sederholm, Zum Ausfinden einer Undichtigkeit in gläsernen Vakuumapparaturen. Arkiv Mat., Astron. Fysik 27 B (1940) Nr. 16 1—2.

F. B. Bogoljubow, Selen-Photoelemente in Röntgenstrahlen. Gelehrte Schriften Saratow. Staats-Univ., Physik Astron. 15 1940 Nr. 3 40—45, russ. [zit. nach J. techn. Physik (USSR) 10 (1940) 1836].

G. Borelius, Röntgenmethoden zur Untersuchung von Legierungsumwandlungen. Tekn. Tidskr. 72 (1940) 500—504 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1140].

A. Ch. Breger, Röntgenographische Untersuchung von Titanitrid. III. Untersuchung polykristalliner Präparate. J. physik. Chem. (USSR) 13 (1939) 1483—1493, 4 Fig., russ. — Ausbau der Cohenschen Methode.

H. Brinkman, Vacuumdichte doorvoering van beweegbare assen. Nederl. Tidschr. Natuurk. 10 (1943) 170—171, 3 Fig.

E. C. Ellwood, Eine röntgenographische Untersuchung der Konstitution von Aluminium-Zinklegierungen hoher Reinheit oberhalb 275°, mit einer Beschreibung einer neuen Röntgenkamera für hohe Temperaturen. J. Inst. Metals 66 (1940) 379—380 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 2179].

B. Evseev, An eight-chamber table for structural analysis. J. techn. Physik (USSR) 9 (1939) 847—849, 5 Fig., russ.

D. Gogoberidze, Construction of an X-ray spectrograph and the selection of suitable crystals. J. techn. Physik

(USSR) 9 (1939) 2048—2051, 11 Fig., russ. — NaCl, LiF, Glimmer, PbS als Spektrographen-Kristalle.

G. Hägg, Grundlagen der Krystalstrukturbestimmung. Tekn. Tidskr. 72 (1942) 479—485 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1139].

G. Heller, X-ray chambers for velocity photography. J. techn. Physik (USSR) 10 (1940) 1643—1647, 6 Fig., russ.

C. Hermann, Untersuchungen über die Trennung nahe benachbarter Maxima. Ann. Physik [5] 42 (1943) 378—388.

B. Heß, Eine empfindliche Ionisationskammer. Chem. 56 (1943) 30 (Vortragsreferat).

W. Höfmann, Eine Erweiterung des Röntgengoniometerverfahrens. (Differenzröntgengoniometer). Naturwiss. 31 (1943) 113—114.

W. Hume-Rothery, G. V. Raynor und A. T. Little, Filmkontraktionsfehler bei Messungen der Gitterkonstanten. J. sci. Instrum. 18 (1941) 239—240 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2885].

R. Jaeger, Härtemessung von Röntgenstrahlen. Archiv techn. Messen V 61 — 3, März 1943, 4 S., 6 Fig.

A. T. Jensen, Determination of particle size by the X-ray powder method. Kgl. Danske Vidensk. Selsk.; mat.-fysiske Meddelelser 20 (1943) Nr. 8 3—10, 3 Fig.

A. Kachendörfer, Über die Streuung der Interferenzpunkte und die kantige Begrenzung der letzten Linien auf Röntgenaufnahmen grobkristalliner Werkstoffe. Z. Kristallogr. 105 (1943) 10—22, 2 Fig.

O. Kratky, A. Sekora, Bestimmung von Form und Größe gelöster Teilchen aus den unter kleinsten Winkeln diffus abgelenkten Röntgenstrahlen. Naturwiss. 31 (1943) 46—47, 2 Fig.

O. Krieg, Eine einfaches Hochvakuumnadelventil. Z. techn. Physik 23 (1942) 314—315, 2 Fig.

G. Kurdjumov und V. Miretzkiĭ, Transformations in eutectic alloys *Cu—Al*. VII. Untersuchung der $\beta_1 \rightleftharpoons \beta'$ -Umwandlung mittels einer schnellen Röntgenaufnahmen-Methode. *J. techn. Physik (USSR)* 10 (1940) 1685—1690, 3 Fig., russ. — Kammer für Schnellaufnahmen am ruhenden Kristall.

J. J. de Lange en L. L. van Reijen, Toepassing van de röntgenografische Fouriersynthese bij het onderzoek naar de chemische bindingstoestand (II). *Nederl. Tijdschr. Natuurk.* 9 (1942) 473—485, 13 Fig. — Sammelreferat.

H. Lipson, A new synthesis of X-ray data for crystal analysis. *Nature [London]* 150 (1942) 25.

H. Lipson, Filmkontraktionsfehler bei Messungen der Gitterkonstanten. *J. sci. Instrum.* 19 (1942) 63—64 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2885].

H. Lipson und A. J. C. Wilson, Die Ableitung von Gitterabständen von Debye-Scherrer-Aufnahmen. *J. sci. Instrum.* 18 (1941) 144—148 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 489].

Ch.-S. Lu, A modified Patterson function. *Nature [London]* 150 (1942) 407.

S. S. Lu and Y. L. Chang, The accurate evaluation of lattice spacings from back-reflection powder photographs. *Proc. phys. Soc. [London]* 53 (1941) 517—528, 7 Fig.

□ P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie. 3. Aufl., Teil 2: Kristalloptik und Strukturbestimmung. Berlin: Gebr. Bornträger 1942. VIII + 214 S. (S. 689—902), 122 Fig.

A. Novikov und U. Terminasov, X-ray studies of deformation upon compression. *J. techn. Physik (USSR)* 9 (1939) 1984—1993, 7 Fig., russ.

G. Orbán, Über die Erzeugung echter Bilder mit Röntgenstrahlen durch Reflexion an ebenen Krystallspaltflächen. *Math. naturwiss. Anz. ung. Akad. Wiss.* 60 (1941) 717—750 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 931].

G. Orbán, Abbildung mit Röntgenstrahlen durch Reflexion an ebenen Kristallspaltflächen. *Chem.* 56 (1943) 30 (Vortragsreferat).

L. Palatnik, X-ray method of determination of the thickness of coatings. *I. J. techn. Physik (USSR)* 10 (1940) 1975—1980, russ.

M. Popov und N. Bazykina, On the outgasing of X-ray tubes and kenotrons. *J. techn. Physik (USSR)* 10 (1940) 323—331, 10 Fig., russ.

B. Rovinskij, A graphic method for the accurate determination of the lattice constants für the X-ray analysis of polycrystalline substances. *J. techn. Physik (USSR)* 10 (1940) 525—526, 1 Fig., russ.

M. Siegbahn, X-ray tubes for spectroscopical purposes. *Arkiv Mat., Astron. Fysik* 28 B (1942) Nr. 4 1—4, 2 Fig.

Ch. S. Smith, Focusing X-ray monochromators. *Rev. sci. Instrum.* 12 (1941) 312—314, 2 Fig.

F. Solovjev, Determination of the temperature at the focus of an X-ray tube under conditions of maximum short-time loadings. *J. techn. Physik (USSR)* 9 (1939) 1425—1429, 4 Fig., russ.

D. Stockdale, Die Dichten von silberreichen Zink-Silberlegierungen, mit einem Anhang über die Berechnung von Dichten aus Gitterparametern. *J. Inst. Metals* 66 (1940) 287—310 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1965].

M. Straumanis (unter Mitarbeit von A. Dravnieks), Die Steigerung der Intensität offener Röntgenröhren durch bewegliche Anoden. *Z. Physik* 120 (1942) 47—55, 5 Fig.

M. Straumanis und E. Ence, Die Konstruktion des räumlichen reziproken Gitters trikliner und rhomboedrischer Kristalle. Die Verwendung der Gitter. *Z. Kristallogr.* 105 (1943) 1—9, 4 Fig.

L. Vegard und K. I. Roer, Verfahren zur röntgenometrischen Bestimmung

des Temperatureinflusses auf Krystallgitter und ihre Anwendung auf Nitrate zweiwertiger Metalle. Avh. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. Kl. 1941 (1942) Nr. 17 3—18 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2237].

S. H. Yü; A. J. C. Wilson, Determination of absolute from relative X-ray intensity data. Nature [London] 150 (1942) 151—152, 1 Fig.

5. Beugung von Materiestrahlen an Kristallen.

H. Boersch, Randbeugung von Elektronen. Physik. Z. 44 (1943) 32—38, 9 Fig.

H. Boersch, Elektronen-Randwellen. Chem. 56 (1943) 76; Wiener Chemiker-Ztg. 46 (1943) 40 (Vortragsreferat).

H. Börsch, Der Einfluß von Kristallgitter-Interferenzen auf die Abbildung im Elektronenmikroskop. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 28 (1942) 43—44 (Vortragsreferat).

E. Bleuler, Kernstreuung schneller Elektronen an Fluor und Stickstoff. Helv. physica Acta 15 (1942) 613—644, 8 Fig. — Streuquerschnitte.

F. Bloch, Outlook for use of neutron scattering in studying ferromagnetic substances. Appl. Physics 12 (1941) 305 (Vortragsreferat).

F. Borgnis und E. Ledinegg, Der Einfluß einer Phasenfokussierung höherer Ordnung auf die Fourierkomponenten der Strahlstromdichte. Z. techn. Physik 23 (1942) 306—312, 5 Fig.

G. L. Clark und P. G. Roach, Röntgenstrukturuntersuchung von Selen-gleichrichterschichten. Trans. electrochem. Soc. 79 (1941) Preprint 22, 269—279 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 130]. — Elektronenbeugung an Fe, Ni, Se.

A. Faessler und A. Prietzsch, Über die Struktur von Blattgoldfolien. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 28 (1942) 38 (Vortragsreferat).

W. Feitknecht, R. Signer und A. Berger, Zur Kenntnis der Sole mit blättchenförmigen Teilchen. Über kolloides Nickelhydroxyd. Kolloid-Z. 161 (1942) 12—20, 12 Fig.

C. S. Fuller, C. J. Frosch und N. R. Pape, Chain structure of linear polyesters. — Trimethylene glycol series. J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 154—160, 4 Fig.

J. Géhéniau, Sur la dynamique de l'électron rayonnant. Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belg. [5] 27 (1941) 94—106.

R. Glocker (nach Versuchen mit H. Richter und H. Hendus), Atomphysikalische Änderungen bei der Gleitung von Metalloberflächen. Sonderdruck aus Heft 52 Schriften Dtsch. Akad. Luftfahrtforsch. 14 S., 11 Fig. (Vortrag). — Elektronenbeugung an Zn, Se, Bi—Pb—Sn, As—Sb, Ga—Sb.

G. Haß und H. Kehler, Untersuchungen mittels Übermikroskop und Elektronen-Interferenzen an aufgedampften Silber-Schichten. Chem. 56 (1943) 29 (Vortragsreferat).

W. A. Kargin und D. I. Lejpuskaja, Untersuchung der Struktur von Faseroberflächen mittels der Beugung schneller Elektronen. J. physik. Chem. (USSR) 13 (1939) 850, russ.

E. Kinder, Magnesiumoxydkristalle im Elektronenmikroskop. Naturwiss. 31 (1943) 149, 2 Fig. — MgO, Interferenzstreifen.

W. Kossel, I. Ackermann und G. Möllenstedt, Symmetrisch angeregte Elektroneninterferenzen. Z. Physik 120 (1943) 553—560, 5 Fig.

W. Kossel und G. Möllenstedt, Dynamische Anomalie von Elektroneninterferenzen. Ann. Physik [5] 42 (1942) 287—293, 6 Fig.; Berichtigung. Ann. Physik [5] 42 (1943) 508.

H. S. W. Massey, The elastic scattering of fast positrons by heavy nuclei. Proc. Roy. Soc. London [A] 181 (1942) 14—19, 3 Fig.

□ C. Ramsauer, Elektronenmikroskopie. Bericht über die Arbeiten des AEG Forschungs-Instituts 1930—1941. 2. Aufl. des Selbstberichts „Zehn Jahre Elektronenmikroskopie“. Berlin: Springer 1942, 176 S.; Elektronenmikroskopie, Bericht über die Arbeiten des AEG Forschungs-Instituts 1930—1942. 3. Aufl. Berlin: Springer 1943, 231 S., über 300 Fig.

L. Rosenfeld, Polarisationserscheinungen van electronenstralen. Nederl. Tijdschr. Natuork. 10 (1943) 53—70, 6 Fig.

H. Stahl und S. Wagener, Vorgänge bei der Herstellung dünner Schichten durch Verdampfung von Metallen. Chem. 56 (1943) 30 (Vortragsreferat). — Elektronenbeugung an *Mg*, *Sr*, *Ca*, *Be* und ihren Oxyden.

H. B. Weiser, W. O. Milligan und W. R. Purcell, Tonerdeflocken. Eine röntgenographische Untersuchung. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 32 (1940) 1487—1490 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1645]. — Elektronenbeugung an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

J. Wulff, Oberflächenbearbeitung und Struktur. Metals Technol. 8 (1941) Nr. 4 Techn. Publ. 1318, 6 S. [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1753]. — Elektronenbeugung an Stahl.

6. Beugung von Materiestralen an Flüssigkeiten und Gasen.

Ch. Finbak, Elektronenbeugung in Gasen. IV. Eine Korrektionsmethode für Abbrucheffekte bei der Fourieranalyse von Elektronenbeugungsdiagrammen. Tidskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 2 (1942) 53—54 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2458]. — *CB₄*.

O. Hassel, Elektroneninterferometrische Molekülstrukturbestimmung. Nord. Kemikermøde, Forh. 5 (1939) 113—118 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2768].

R. Spitzer, W. J. Howell, jr., and V. Schomaker, An electron diffrac-

tion investigation of the molecular structures of silicon tetrabromide, tribromosilane, and dibromodifluorosilane. J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 62—67, 3 Fig. — *SiBr₄*, *SiHBr₃*, *SiF₂Br₂*.

O. Steiner, Über Elektronen- und Röntgenstrahlen-Interferenzen an axial orientierten Gasmolekülen. Chem. 56 (1943) 30 (Vortragsreferat).

7. Elektronenoptik.

M. von Ardenne und D. Beischer, Zur elektronenmikroskopischen Abbildung feiner Reaktionsschichten auf Metalloxydrauchkristallen. Kolloid-Z. 102 (1943) 127—131, 4 Fig.

M. Benjamin, R. O. Jenkins, The distribution of autelectronic emission from single crystal metal points. II. The adsorption, migration and evaporation of thorium, barium and sodium on tungsten and molybdenum. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 225—235, 10 Tafeln.

W. Eitel, Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Halloysit und Metalloxyd. Chem. 56 (1943) 50 (Vortragsreferat).

E. Kinder, Magnesiumoxydkristalle im Elektronenmikroskop. Naturwiss. 31 (1943) 149, 2 Fig.

H. Mahl und F. Pawlek, Übermikroskopische Untersuchungen an Aluminiumlegierungen. Z. Metallk. 34 (1942) 232—236, 25 Fig.

H. Mahl und A. Pendzich, Das Elektronen-Spiegelmikroskop, ein neues Übermikroskop. Z. techn. Physik 24 (1943) 38—42, 7 Fig. — *Al*, *ZnO*.

H. Mahl und I. N. Stranski, Über Ätzfiguren an *Al*-Kristalloberflächen. II. Z. physik. Chem. [B] 52 (1942) 257—262, 6 Fig.

N. N., Einige neuere Aufnahmen mit dem Übermikroskop. Jb. AEG-Forschung 8 (1941) 63—64, 8 Fig.

□ C. Ramsauer, Elektronenmikroskopie. Bericht über die Arbeiten des

AEG Forschungs-Instituts 1930—1941. 2. Aufl. des Selbstberichts „Zehn Jahre Elektronenmikroskopie“. Berlin: Springer 1942, 176 S.; Elektronenmikroskopie. Bericht über die Arbeiten des AEG Forschungs-Instituts 1930—1942. 3. Aufl. Berlin: Springer 1943, 200 S., über 300 Fig.

F. Savchenko, The dependence of certain optical parameters on the electric and geometric parameters of electric immersion lens. J. techn. Physik (USSR) 9 (1939) 2211—2219, 17 Fig., russ.

E. Semmler, Über die Eigenstruktur von Aluminiumoxydfilmen für übermikroskopische Oberflächenuntersuchungen. Z. Metallk. 84 (1942) 229—231, 10 Fig.

K. Siegbahn, Untersuchungen über die Verwendung der magnetischen Linse für β -Spektroskopie. Arkiv Mat., Astron. Fysik 28 A (1942) Nr. 17 1—27, 12 Fig.

A. Strashkevich, Fields of electrical systems with narrow slits acting as cylindrical electronic lenses. J. techn. Physik (USSR) 10 (1940) 91—111, 20 Fig., russ.

H. Strunz, Beitrag zum Pyrolusitproblem. Naturwiss. 31 (1943) 89—91, 3 Fig.

P. A. Thiessen, Wechselseitige Adsorption von Kolloiden. Z. Elektrochem. 48 (1942) 675—681, 16 Fig. — Aufwachsung von Gold auf Glimmer und Asbest.

II. Spezieller Teil.

1. Elemente. Legierungen.

N. W. Agejew und Je. S. Makarow, Struktur der β - und ε -Phasen des Systems Kupfer-Antimon. Ann. Secteur Analyse physico-chim. (USSR) 13 (1940) 171—176 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2460]. — Strukturtypen, Gitterkonstanten.

N. W. Agejew und D. N. Schoichet, Die Struktur der β -Phase der Goldlegierungen mit Zink. Ann. Secteur Analyse physico-chim. (USSR) 13 (1940) 165—170 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2118]. — Gitterkonstante.

N. W. Agejew und N. Ja. Talysin, Feste Lösungen von Natrium in Blei. Ann. Secteur Analyse physico-chim. (USSR) 13 (1940) 251—255 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2565]. — Gitterkonstanten.

K. Alexeeva und A. Komar, X-ray studies of the tempering of carbon steels. J. techn. Physik (USSR) 9 (1939) 1643—1648, 7 Fig., russ. — Röntgenaufnahmen.

L. W. Altschuler und M. P. Speranskaja, Strukturumwandlungen in Oberflächenschichten von abgeschrecktem Stahl unter dem Einfluß des Schleifens. Anz. Metallind. (USSR) 1 (1940) 15—21, russ. [zit. nach J. techn. Physik (USSR) 10 (1940) 1218].

P. Bastien, Untersuchung der Korngrößenbildung in den leichten und ultraleichten Al-Mg-Legierungen. Chim. et Ind. 45 Nr. 3 bis, 27—37 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1140].

C. Benedicks, One-phase or two-phase conditions in the system Fe—Ni; theories of meteoric iron and invar. Arkiv Mat., Astron. Fysik 28 A (1942) Nr. 14 1—32, 12 Fig. — Diskussion.

M. Benjamin and R. O. Jenkins, The distribution of autoelectronic emission from single crystal metal points. II. The adsorption, migration and evaporation of thorium, barium and sodium on tungsten and molybdenum. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 225—235, 10 Tafeln.

F. de Boer, *Selenium as a high polymeric substance*. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62 (1943) 151—157, 4 Fig. — Strukturdiskussion.

G. Borelius, Röntgenmethoden zur Untersuchung von Legierungsumwandlungen. Tekn. Tidskr. 72 (1940) 500—504 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1140].

L. Bragg, Modell zur Illustrierung der interkristallinen Phasengrenzen und des plastischen Fließens in Metallen. J. sci. Instrum. 19 (1942) 148—150 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1752].

G. Brauer, Konstitution der Aluminium-Vanadin-Verbindung $VAAl_3$. Z. Elektrochem. 49 (1943) 208—210. — $TiAl_3$ -Typ, $a = 5,334$, $c = 8,305$.

F. Brech, Einige interessante Veränderungen des physikalischen Zustandes in einem Stück Wolfram. J. sci. Instrum. 18 (1941) 101—102 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1356]. — W, Röntgenaufnahmen.

A. Brjukhanov, Rest and recrystallization of metals with cubic symmetry after cold rolling. J. techn. Physik (USSR) 9 (1939) 1745—1753, 4 Fig., russ. — Röntgenaufnahmen.

A. Brjukhanov, The texture of brass, aluminium and dural sheets upon rolling. J. techn. Physik (USSR) 9 (1939) 1754—1762, 4 Fig., russ. — Röntgenaufnahmen.

V. Bugakov and D. Gluskin, On the nature of the intermetallic phases due to the mutual diffusion of metals and on the kinetics of their growth. J. techn. Physik (USSR) 9 (1939) 1293—1301, 14 Fig., russ. — $Ag-Zn$, $Ag-Cd$, $Cu-Cd$, Gitterkonstanten.

V. Bugakov and B. Sirotkin, Reaction between iron and zinc. I. Kinetik der Reaktion des Eisens mit flüssigem Zink. (Zur Frage nach den optimalen Bedingungen der Verzinkung von Eisen.) J. techn. Physik (USSR) 10 (1940) 414—430, 30 Fig., russ. — Röntgenaufnahmen.

W. G. Burgers, Schematic representation of nuclear growth in deformed metals. Physica 9 (1942) 987—995, 5 Fig.

W. G. Burgers and J. Sandee, Pronounced secondary recrystallization of drawn aluminium. Physica 9 (1942) 996—1002, 5 Fig. — Röntgenaufnahmen.

□ B. Chalmers and A. G. Quarrell, The physical examination of metals. Vol. 2. Electrical methods. VIII + 280 S., 8 Tafeln. London: Edward Arnold and Co. 1941 [zit. nach Nature [London] 148 (1941) 711].

G. L. Clark und P. G. Roach, Röntgenstrukturuntersuchung von Selen-gleichrichterschichten. Trans. electrochem. Soc. 79 (1941) 269—279, Preprint 22 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 130]. — Fe, Ni, Se, Elektronen- und Röntgenaufnahmen.

M. Cook und T. L. Richards, Die strukturellen Änderungen in Kupfer durch Kaltwalzen und Anlassen. J. Inst. Metals 66 (1940) 263—270 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 2072].

W. F. Cox und C. Sykes, Ausscheidung in den Legierungen von Kupfer und Silber während der Altershärtung. J. Inst. Metals 66 (1940) 381—387 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1965]. — Röntgenaufnahmen.

J. F. H. Custers, Die Textur von Nichteisenband. Philips' techn. Rdsch. 7 (1942) 81—85 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 7]. — Röntgenaufnahmen.

J. F. H. Custers, Die Textur von kreuzgewalztem Molybdän. Philips' techn. Rsch. 7 (1942) 120—123 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 1547]. — Röntgenaufnahmen.

P. D. Dankov, Mechanism of formation and development of a latent photographic image. C. R. Acad. Sci. URSS [N. S.] 24 (1939) 773—778, 2 Fig. — Strukturbetrachtung.

P. D. Dankov, Contribution to the theory of the origin and growth of metallic crystals when deduced from salt solutions. C. R. Acad. Sci. URSS [N. S.] 24 (1939) 886—889. — Theoretische Betrachtung.

U. Dehlinger und A. Kochendörfer, Das Fließen der vielkristallinen Metalle. Z. Elektrochem. 49 (1943) 228—233, 4 Fig.

O. S. Edwards and H. Lipson, Imperfections in the structure of cobalt. I. Experimental work and proposed structure. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 268—277, 4 Fig.

W. C. Ellis und E. S. Greiner, Die Gleichgewichte im festen Zustand in dem System Fe—Co. Trans. Amer. Soc. Metals 29 (1941) 415—434 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 603]. — Gitterkonstanten.

E. C. Ellwood, Eine röntgenographische Untersuchung der Konstitution von Aluminium-Zinklegierungen hoher Reinheit oberhalb 275°, mit einer Beschreibung einer neuen Röntgenkamera für hohe Temperaturen. J. Inst. Metals 66 (1940) 379—380 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 2179].

A. Faessler und A. Prietzschk, Über die Struktur von Blattgoldfolien. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 23 (1942) 38 (Vortragsreferat). — Elektronenbeugung.

M. Fallot, Konstitution und Magnetismus der Metalle. Rev. sci. 79 (1941) 418—432 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 12].

J. D. Fast, Gasdurchlässigkeit von Metallen. Philips' techn. Rdsch. 6 (1941) 369—376, 7 Fig.

J. D. Fast, Versuche über die Gasdurchlässigkeit von Metallwänden. Philips' techn. Rdsch. 7 (1942) 73—81 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 1547].

L. Frommer, Bemerkungen über eine röntgenographische Untersuchung von kaltgewalzten Blechen einer Magnesiumlegierung. J. Inst. Metals 67

(1941) 361—368 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1033].

L. Frommer, Röntgenographische Untersuchung von kalt gewalzten Blechen einer Magnesiumlegierung. Metal Ind. [London] 60 (1942) 192—194 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 369].

J. H. Frye (jr.) and W. Hume-Rothery, The hardness of primary solid solutions with special reference to alloys of silver. Proc. Roy. Soc. London [A] 181 (1942) 1—14, 4 Fig.

K. Fuchs and H. W. Peng, Crystal theory of metals: calculation of the elastic constants. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 451—476.

W. Fälling, K. Moeller und R. Vogel, Röntgenographische Untersuchungen in den Systemen Cer-Kobalt und Cer-Nickel. Z. Metallk. 34 (1942) 253—254. — $CeCo_3$, $CeNi_3$, C-15-Typ, Gitterkonstanten; $CeCo_3$, $CeNi_3$, Röntgenaufnahmen.

H. Gerding and R. Westrik, The Raman spectrum of sulphur in the liquid viscous state. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62 (1943) 68—74.

E. Di Giacomo, Strukturelle Untersuchungen und Messungen der inneren Spannungen an metallischen Materialien mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Calore 15 (1942) 148—160, 176—182 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 369].

R. Glocker (nach Versuchen mit H. Richter und H. Hendus), Atomphysikalische Änderungen bei der Gleitung von Metalloberflächen. Sonderdruck aus Heft 52 Schrift. Dtsch. Akad. Luftfahrtforsch. 14 S., 11 Fig. (Vortrag) — Zinn, Selen, Rosemetall (Bi_2PbSn), As—Sb, Ga—Sb, Elektronen- und Röntgenaufnahmen.

D. Gluskin, The nature of phases resulting from the mutual action of metals and alloys with a high melting point with low-melting metals and alloys. J. techn. Physik (USSR) 10 (1940) 1486—1501, 12 Fig., russ. — Cu—Zn—

Sn, Fe—Zn—Al, Fe—Ni—Al, Cu—Ni—Sn, Cu—Ni—Zn, Gitterkonstanten.

E. T. Goodwin, Röntgenstrahlen und Kristalle. IV. Ordnungs-Unordnungsphänomene in Legierungen. Rep. Progr. Physics 6 (1940) 369—377 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 250].

A. B. Greninger und A. R. Troiano, Mechanismus der Martensitbildung. Metals Technol. 8 (1941) Nr. 4 Techn. Publ. 1338, 3 S. [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1753—1754].

G. Grube, Berichtigung [zu G. Grube und L. Botzenhardt, Z. Elektrochem. 48 (1942) 418]. Z. Elektrochem. 49 (1943) 57. — *Th*-haltiges *Al*.

L. Guillet jun., Über das Kristallgefüge von Metallen und die Zwischen substanz. Génie civil 119 (62) (1942) 196—197 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 2238].

O. Halpern, Magnetic and metallurgical studies with the aid of neutron phenomena. Appl. Physics 12 (1941) 347 (Vortragsreferat).

G. Haß und H. Kehler, Untersuchungen mittels Übermikroskop und Elektronen-Interferenzen an aufgedampften Silber-Schichten. Chem. 56 (1943) 29 (Vortragsreferat).

H. Hirata, H. Kotô und E. Shimizu, Einflüsse fremder Metallionen bei der Elektrolyse von weißem Zinn. Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. [A] 22 (1939) 209—223 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 2345]. — Röntgenaufnahmen.

W. Hofmann, Kriechversuche an Bleieinkristallen. Ber. Ges. Freunden Techn. Hochsch. Berlin 1941 62—64 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 375].

W. Hume-Rothery, G. V. Raynor, P. W. Reynolds und H. K. Packer, Die Konstitution und Struktur von Legierungen mittlerer Zusammensetzung in den Systemen Kupfer-Indium, Kupfer-Aluminium, Kupfer-Germanium, Silber-Aluminium und Sil-

ber-Germanium. J. Inst. Metals 66 (1940) 209—239 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1965—1966]. — Röntgenaufnahmen.

I. Isaichev, Transformations in eutectoid *Cu—Sn* alloys. III. Bildungsbedingungen der β' -Phase. J. techn. Physik (USSR) 9 (1939) 1286—1292, 11 Fig., russ. — Röntgenaufnahmen.

I. Isaichev, Transformations in eutectoid *Cu—Sn* alloys. IV. Zerfall der β -Phase beim Anlassen. J. techn. Physik (USSR) 9 (1939) 1867—1872, 1 Fig., russ. — Gitterkonstanten.

I. Isaichev und V. Miretzki, X-ray study of the β -phase of *Ni—Al* alloys at high temperatures. J. techn. Physik (USSR) 10 (1940) 316—322, 5 Fig., russ. — Gitterkonstanten.

V. Iveronova und T. Kostetzkaja, X-ray study of the fatigue in samples submitted to a bending force of alternating sign. J. techn. Physik (USSR) 10 (1940) 304—308, 5 Fig., russ. — *Fe*, Breiten und Intensitäten von Beugungskurven.

H. A. Jahn, Diffuse scattering of X-rays by crystals. H. Detailed calculation of the surfaces of isodiffusion for the (002), (112), (222) and (110) reflexions of sodium single crystals. Proc. Roy. Soc. London [A] 180 (1942) 476—483, 4 Fig.

W. Jellinghaus, Zur Kenntnis der Eisen-Nickel-Aluminium-Kobalt-Kupfer-Legierungen mit magnetischer Vorzugsrichtung. Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 6 (1943) 63—68, 12 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

E. Justi, Kristallbau und Leitvermögen der Metalle. Forsch. Fortschr. 18 (1942) 65—70. [zit. nach CZ. 118 (1942) II 135].

M. Kabata, Verformung von Einkristallen aus Aluminium, die in der Form von dünnen Platten vorlagen, durch Reckung. Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. [A] 22 (1939) 393—402 [zit.

nach CZ. 113 (1942) II 1095]. — Röntgenaufnahmen.

E. Kinder, Magnesiumoxydkristalle im Elektronenmikroskop. *Naturwiss.* 31 (1943) 149, 2 Fig. — MgO , Interferenzstreifen.

W. Klemm, Über einige neuere Ergebnisse der anorganischen Chemie. *Chem.* 56 (1943) 1—7, 7 Fig. (Vortrag). — Intermetallische Phasen.

M. Kohler, Die elektrischen und thermischen Eigenschaften von Metallen im Magnetfeld. *Ann. Physik* [5] 42 (1942) 142—164, 1 Fig.

A. Komar und D. Tarasov, Structure changes in $Fe-Ni-Al$ alloys and the coercitive forces. *J. techn. Physik* (USSR) 10 (1940) 1745—1755, 11 Fig., russ. — Gitterkonstanten.

G. Kosolapov und V. Mett, X-ray investigation of electrolytic zinc deposits. *J. techn. Physik* (USSR) 9 (1939) 1421—1424, 7 Fig., russ. — Röntgenaufnahmen.

G. Kourdjumov und N. Oslon, The structure of tempered *martensite* and the tempering of hardened steel. *J. techn. Physik* (USSR) 9 (1939) 1891—1909, 10 Fig., russ. — Änderung der Netzebenenabstände von (110), (200), (211) mit dem C-Gehalt des Stahls. Breiten der Beugungslinien.

O. Kubaschewski, Die Energetik der Legierungsbildung (Schluß). *Z. Elektrochem.* 48 (1942) 646—661, 7 Fig. — Sammelreferat.

O. Kubaschewski und A. Schneider, Über die Systeme des Chroms mit Wolfram und Molybdän. *Z. Elektrochem.* 48 (1942) 671—674, 6 Fig. — $Cr-W$, $Cr-Mo$, Gitterkonstanten.

G. Kurdjumov und V. Miretzki, Transformations in eutectic alloys $Cu-Al$. VII. Untersuchung der $\beta_1 \rightleftharpoons \beta'$ -Umwandlung mittels einer schnellen Röntgenaufnahmen-Methode. *J. techn. Physik* (USSR) 10 (1940) 1685—1690, 3 Fig., russ. — Röntgenaufnahmen.

W. G. Kusnetzow und Je. S. Markarow, Röntgenographische Untersuchung der Struktur der ternären festen Lösungen des *Magnesiums* und *Siliciums* in *Aluminium*. *Ann. Secteur Analyse physico-chim. (USSR)* 13 (1940) 177—190 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1140].

W. G. Kusnetzow und Je. S. Markarow, Röntgenographische Untersuchung der Alterung von $Al-Mg-Si$ -Legierungen. *Ann. Secteur Analyse physico-chim. (USSR)* 13 (1940) 191—200 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1140—1141].

A. Latin, Die Struktur von flüssigen Metallen: „Ein Überblick“. *J. Inst. Metals* 66 (1940) 177—190 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1751].

A. Laurent, Über gelöste Gase in metallurgischen Erzeugnissen. *Mét. Corrosion-Usure* 17 (18) (1942) 113—123 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 7]. — Röntgenaufnahmen.

E. Laurila, Die Streuung der Röntgenstrahlen an Edelgasen. *Ann. Acad. Sci. fennicae [A]* 57 (1940) Nr. 2 7—95, 22 Fig. — Ne , Ar , Kr , X .

F. Laves, Die Kristallstrukturen von $LaMg_2$ und $CeMg_2$. *Naturwiss.* 31 (1943) 96. — $MgCu_2$ -Typ: $LaMg_2$ ($a = 8,77$) $CeMg_2$ ($a = 8,71$).

F. Laves, Die Kristallstrukturen von $CaGa_2$, $LaGa_2$ und $CeGa_2$. *Naturwiss.* 31 (1943) 145. — AlB_2 -Typ. $CaGa_2$: $a = 4,314$, $c = 4,314$; $LaGa_2$: $a = 4,320$, $c = 4,396$; $CeGa_2$: $a = 4,303$, $c = 4,307$.

F. Laves und H. J. Wallbaum, Über den Einfluß geometrischer Faktoren auf die stöchiometrische Formel metallischer Verbindungen, gezeigt an der Kristallstruktur des KNa_2 . *Z. anorg. allg. Chem.* 250 (1942) 110—120, 2 Fig. — Vollständige Bestimmung, C 14-Typ.

J. Leonhardt, Zur Deutung der von I. N. Stranaki und R. Suhrmann mitgeteilten Beobachtungen an schmelzen-

den W-Einkristalldrähten. Naturwiss. **31** (1943) 139—140; I. N. Stranski, R. Suhrmann, Zur vorstehenden Bemerkung von J. Leonhardt. Naturwiss. **31** (1943) 140.

H. Lipson, Röntgenstrahlen und Krystalle. III. Untersuchung ternärer Legierungssysteme durch Röntgenstrahlen. Rep. Progr. Physics **6** (1940) 361—368 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 250].

H. Lipson, D. Shoenberg und G. V. Stupart, Die Beziehung zwischen der Atomanordnung und der Koerzitivkraft bei einer Legierung aus Eisen und Platin. J. Inst. Metals **67** (1941) 333—340 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1034—1035]. — Röntgenaufnahmen.

H. Lipson und A. R. Stokes, The structure of graphite. Proc. Roy. Soc. London [A] **181** (1942) 101—105, 3 Fig. — Neuauffindung der alten Struktur nach Debye und Scherrer.

H. Lipson und A. J. C. Wilson, Die Ableitung von Gitterabständen von Debye-Scherrer-Aufnahmen. J. sci. Instrum. **18** (1941) 144—148 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 489]. — Al, Gitterkonstante.

B. Livshitz, Internal transformations in Fe—Ni—Al alloys. J. techn. Physik (USSR) **10** (1940) 1981—1985, 6 Fig., russ. — Betrachtungen über die Umwandlung.

K. Lonsdale and H. Smith, A secondary diffraction effect on Laue photographs of diamond. Proc. phys. Soc. [London] **53** (1941) 529—531, 4 Fig.

M. P. Lozhechkin, New data on the chemical composition of „gold cupride“. C. R. Acad. Sci. URSS [N.S.] **24** (1939) 451—454, 3 Fig. — Au, Au—Cu, Gitterkonstanten.

S. S. Lu and Y. L. Chang, The accurate evaluation of lattice spacings from back-reflection powder photographs. Proc. phys. Soc. [London] **53** (1941) 517—528, 7 Fig. — Präzisions-

Gitterkonstanten von Al, α -Fe, Ni, Cu, Mo, W, Pb, Cd, Sb.

H. Mahl und I. N. Stranski, Das Verhalten des Aluminiums bei der Kristallfiguren-Ätzung. Naturwiss. **31** (1943) 12—17, 9 Fig.

G. Masing, Zur Frage der verfestigenden Wirkung der verborgenen elastischen Spannungen. Z. Metallk. **35** (1943) 56, 1 Fig.

F. Mazzoleni, Die plastischen Verformungen von Metallen. III. Über einige thermodynamische Gesetze der plastischen Verformungen der Metalle. Metallurgia ital. **34** (1942) 348—352 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 490].

F. Mögliche und R. Rompe, Elektrophysik der Festkörper. 2. B. Metallische Elektronenleiter. Physik **10** (1942) 7—19. — Sammelreferat.

V. Montoro und E. Hugony, Anwendung der Röntgenstrahlen zur quantitativen Bestimmung der α - und γ -Phase in Stählen. Ric. sci. Progr. tecn. **12** (1941) 1032—1038 [zit. nach CZ. **113** (1942) II 1209].

K. Niimi und M. Seo, Die Änderung der inneren Struktur von Aluminiumleichtmetalllegierungen durch äußere Kräfte. Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. [A] **22** (1939) 357—368 [zit. nach CZ. **113** (1942) II 982—983].

F. C. Nix, H. G. Beyer and J. R. Dunning, Neutron studies of order in Fe—Ni alloys. Appl. Physics **12** (1941) 305 (Vortragsreferat).

N. N. Determination of equilibrium diagrams by X-ray methods. Nature [London] **150** (1942) 465—467 (Tagungsbericht Inst. Physica, London).

A. Novikov and U. Terminasov, X-ray studies of deformation upon compression. J. techn. Physik (USSR) **9** (1939) 1984—1993, 7 Fig., russ. — Fe, Breite der Beugungskurven.

A. Novikov and J. Terminasov, X-ray study of surface deformations due to wearing. J. techn. Physik (USSR) **10**

(1940) 505—513, 6 Fig., russ. — Fe, Verbreiterung der Beugungskurven.

H. Nowotny, Intermetallische Verbindungen vom Flußspatttyp. Z. Metallk. **34** (1942) 237—241, 2 Fig. — Vollständige Bestimmung: $NiIn_2$, $CuCdSb$; Betrachtungen zur Struktur von $NiMgSb$ oder Ni_2MgSb .

H. Nowotny, Die Kristallstrukturen von Ni_2Ce , Ni_5La , Ni_5Ca , Cu_5La , Cu_5Ca , Zn_5La , Zn_5Ca , Ni_2Ce , $MgCe$, $MgLa$ und $MgSr$. Z. Metallk. **34** (1942) 247—253, 2 Fig. — Typen, Gitterkonstanten.

E. A. Owen und V. W. Rowlands, Löslichkeit gewisser Elemente in Kupfer und Silber. J. Inst. Metals **66** (1940) 361—378 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1965]. — Gitterkonstanten.

L. Palatnik, E. Gepstein and I. Lukov, Investigation of internal stresses in electrolytic coatings. J. techn. Physik (USSR) **10** (1940) 1756—1761, 3 Fig., russ. — Zn, Liniënbreite.

H. Perltz and A. Westgren, The crystal structure of Al_2CuMg . Arkiv Kemi, Miner. Geol. **16 B** (1943) Nr. 13 1—5, 1 Fig. — D_{2h}^{17} — Cmc. Al in 8 (f), $2\pi y = 128^\circ$, $2\pi z = 20^\circ$; Cu in 4 (c), $2\pi y = -80^\circ$; Mg in 4 (c), $2\pi y = 26^\circ$; $a = 4,00$, $b = 9,23$, $c = 7,14$.

G. Peyronel e E. Pacilli, Sulle amalgame dei metalli alcalini e alcalino-terrosi. — Nota I: composizione e simmetria reticolare della fase $BaHg_{11}$. Gazz. chim. Ital. **73** (1943) 29—36. — $a = 9,60$, $Z = 3$, wahrscheinliche Raumgruppen T_h^1 , O^1 oder O_h^1 .

□ A. Portevin, Introduction à l'étude des métaux, structure et propriétés. Paris: Tournier et Constans 1941, I + 35 + III S. [zit. nach CZ. **118** (1942) II 864].

E. Raub und A. Engel, Der Aufbau galvanischer Legierungsniederschläge. I. Die Silber-Blei-Legierungen. Z. Elektrochem. **49** (1943) 89—97, 16 Fig. — Ag—Pb, Gitterkonstanten (Diagramme).

E. Raub und A. v. Polaczek-Wittek, Das Anlaufen von Silber-Kupfer-Legierungen. Z. Metallk. **34** (1942) 275—285, 10 Fig. — Röntgenaufnahmen.

G. Rienäcker, E. Müller und R. Burmann, Die Eigenschaften von Kupfer-Palladium- und Kupfer-Platinlegierungen als Katalysatoren der Äthylenhydrierung. (Katalytische Untersuchungen an Legierungen, XI). Z. anorg. allg. Chem. **251** (1943) 55—70, 4 Fig. — Röntgenaufnahmen.

L. Rolla und A. Iandelli, Beiträge zur Kenntnis der Metalle der seltenen Erden und ihrer Legierungen. Die Legierungen des Lanthans mit Mangan, Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] **75** (1942) 2091—2095, 1 Fig. — α -Mn, Gitterkonstanten.

A. M. Rubinstein, Über die Abhängigkeit der Aktivität und selektiven Wirkung gemischter $Ni-Al_2O_3$ -Katalysatoren von ihrer Zusammensetzung und Struktur. J. physik. Chem. (USSR) **13** (1939) 1271—1281, 10 Fig., russ. — Ni, Gitterkonstanten.

F. Sauter, Zur Theorie der metallischen Elektrizitätsleitung. Ann. Physik [5] **42** (1942) 110—141, 1 Fig.

V. Saveljev, On the properties of interacting electrons in a metal. J. exp. theor. Physik (USSR) **8** (1938) 13—23, 1 Fig., russ.

C. Schaub, Die Festigkeit von Metallen im Lichte röntgenographischer Untersuchungsmethoden. Tekn. Tidskr. **72** (1942) 504—509 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1244—1245].

E. Scheil, Lückenlose Mischkristalle in binären Systemen der Elemente. Z. Metallk. **34** (1942) 242—246, 7 Fig.

E. Schmid, Weiterentwicklung gehärteter Bleilagermetalle. Z. Metallk. **35** (1943) 85—92, 21 Fig. — Röntgenaufnahmen.

A. Schneider und U. Esch, Das System Silber—Platin (Ein Beitrag zur

Frage der Spannungskorrosion). Z. Elektrochem. **49** (1943) 72—89, 18 Fig. — *Ag—Pt*, Gitterkonstanten (Diagramme).

W. Seith, Diffusion in festen Metallen. Chem. **56** (1943) 21—24, 12 Fig. (Vortrag).

G. Siebel, Bestimmung der Löslichkeit von *MgZn₂* in *Aluminium*. Z. Elektrochem. **49** (1943) 218—220, 6 Fig. — *Al—MgZn₂*, Gitterkonstanten.

S. L. Smith und W. A. Wood, A stress-strain curve for the atomic lattice of mild steel in compression. Proc. Roy. Soc. London [A] **181** (1942) 72—83, 4 Fig. — Messungen von Δd_{310} .

H. Stahl und S. Wagener, Vorgänge bei der Herstellung dünner Schichten durch Verdampfung von Metallen. Chem. **56** (1943) 30 (Vortragreferat). — *Mg, Sr, Ca, Be*, Elektronenbeugung.

D. Stockdale, Die Dichten von silberreichen *Zink-Silberlegierungen*, mit einem Anhang über die Berechnung von Dichten aus Gitterparametern. J. Inst. Metals **66** (1940) 287—310 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1965].

A. R. Stokes, K. J. Pascoe, H. Lipson, X-ray evidence of the nature of cold work in metals. Nature [London] **151** (1943) 137.

A. R. Stokes und A. J. C. Wilson, Die thermische Ausdehnung des *Bleies* zwischen 0 und 320°. Proc. phys. Soc. [London] **53** (1941) 658—662 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 2074]. — Gitterkonstanten.

I. N. Stranski, Über Wachstumserscheinungen an *Cd*-Einkristallen. Tekn. Samfund. Handl. **1941** 131—137 [zit. nach CZ. **113** (1942) II 135]. — Beziehung zum Gitter.

I. N. Stranski, Über den Schmelzvorgang bei nichtpolaren Kristallen. II. Zur Deutung der *Hg*-Ätzzeichnungen an *Kupferkristallkugeln*. Naturwiss. **31** (1943) 144—145, 2 Fig.

C. Sykes, Übergitter. J. sci. Instrum. **18** (1941) 152—153 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 250]. — Legierungen.

Sh. Takeda und K. Mutuzaki, Das Gleichgewichtsdigramm des *Fe—Al—Si*-Systems. J. Iron. Steel Inst. Japan **26** (1940) 335—361 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1549]. — Röntgenaufnahmen.

W. D. Turkin, Untersuchung der Legierungen des Systems *Kupfer—Nickel—Aluminium*. Nichteisen-Metallurg. (USSR) **16** (1941) Nr. 17 26—34 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1860—1861]. — Röntgenaufnahmen.

I. Vikker, X-ray study of the fatigue of soft steel. J. techn. Physik (USSR) **10** (1940) 1353—1357, 4 Fig., russ. — Röntgenaufnahmen.

R. Vogel und F. Hillen, Das Zustandschaubild *Eisen-Eisensulfid-Aluminiumsulfid-Aluminium*. Arch. Eisenhüttenwes. **15** (1942) 551—555 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 2180]. — Röntgenaufnahmen.

E. Vogt und B. Harms, Zum Diamagnetismus in metallischen Mischkristallreihen. VI. Suszeptibilität und elektrischer Widerstand der kupferreichen *Kupfer-Aluminium-Mischkristalle*. Ann. Physik [5] **42** (1943) 501—508, 2 Fig.

H. Voßkühler, Über ein neues Verfahren zur Veredlung metallischer Oberflächen durch Diffusion. Z. Elektrochem. **49** (1943) 204—208, 9 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

C. Wainwright, Die Verschlechterung von Wolframagnetstählen. J. sci. Instrum. **18** (1941) 97—98 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1549]. — Röntgenaufnahmen.

H. J. Wallbaum, Zur Legierungschemie der Übergangsmetalle. Naturwiss. **31** (1943) 91—92. — *Ni₃Ti*-Typ: *Pd₃Ti* ($a = 5,475$, $c = 8,958$), *Pt₃Zr* ($a = 5,633$, $c = 9,207$); *AuCu₃*-Typ: *Pt₃Ti* ($a = 3,890$).

H. Westlinning und W. Klemm, Die Löslichkeit von Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn und Mg_2Pb in Aluminium. Z. Elektrochem. **49** (1943) 198—200. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

A. J. C. Wilson, Imperfections in the structure of cobalt. II. Mathematical treatment of proposed structure. Proc. Roy. Soc. London [A] **180** (1942) 277—285, 2 Fig.

O. Winkler, Untersuchungen über die Abriebfestigkeit von Edelmetallen und hochschmelzenden Unedelmetallen. Z. Elektrochem. **49** (1943) 221—228, 8 Fig. — $Re-Os$, Gitterkonstanten. Beziehung zwischen Ritzhärte und Struktur.

W. A. Wood, Röntgenbeugung und die Deformation von Metallen. J. sci. Instrum. **18** (1941) 153—154 [zit. nach CZ. **114** (1943) 369].

W. A. Wood, Röntgenbeugung und die Deformation von Metallen. Metal Ind. [London] **61** (1942) 53—54 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 2070].

J. Wulff, Oberflächenbearbeitung und Struktur. Metals Technol. **8** (1941) Nr. 4 Techn. Publ. 1318, 6 S. [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1753]. — Stahl, Elektronenbeugung.

2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

A. Ch. Breger, Röntgenographische Untersuchung von Titanitrid. I. Untersuchung der Struktur des Monokristalls. J. physik. Chem. (USSR) **13** (1939) 272—275, 3 Fig., russ. — Gitterkonstanten.

A. Ch. Breger, Berichtigung der Arbeit „Röntgenographische Untersuchung der Struktur von Bornitrid“. J. physik. Chem. (USSR) **13** (1939) 559, russ. — Raumgruppe: C_6^4 .

A. Ch. Breger, Röntgenographische Untersuchung von Titanitrid. III. Untersuchung polykristalliner Präparate.

J. physik. Chem. (USSR) **13** (1939) 1483—1493, 4 Fig., russ.

W. Gerlach und J. v. Rennenkampff, Magnetische Untersuchung einer Nickel-Kohlenstoff-Legierung. Z. Elektrochem. **49** (1943) 200—203, 5 Fig.

R. Juza und W. Sachsze, Zur Kenntnis des Systems Nickel/Stickstoff. Metallamide und Metallnitride, 12. Mitt. Z. anorg. allg. Chem. **251** (1943) 201—212, 1 Fig. — Ni_3N , D_3^h , Ni in 6 (g), N in 2 (c) und 2 (d); $a = 2,6646$ oder $4,6153$, $c = 4,2982$.

J. A. A. Ketelaar, Dipolmoment und Molekülstruktur. Chem. Weekbl. **39** (1942) 158—162 [zit. nach CZ. **113** (1942) II 375—376]. — NH_3 -Molekül.

W. G. Kusnetzow und Je. S. Markarow, Röntgenographische Untersuchung der Struktur der ternären festen Lösungen des Magnesiums und Siliciums in Aluminium. Ann. Secteur Analyse physico-chim. (USSR) **13** (1940) 177—190 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1140].

W. G. Kusnetzow und Je. S. Markarow, Röntgenographische Untersuchung der Alterung von $Al-Mg-Si$ -Legierungen. Ann. Secteur Analyse physico-chim. (USSR) **13** (1940) 191—200 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1140—1141].

H. Nowotny, Strukturen von Metalloidlegierungen und Ferromagnetismus. Z. Elektrochem. **49** (1943) 254—260, 3 Fig. (Vortrag).

L. Vegard und S. Hillesund, Die Strukturen einiger Deuteriumverbindungen und ihr Vergleich mit denjenigen der entsprechenden Wasserstoffverbindungen. Avh. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvid. Kl. **1942** Nr. 8 1—24 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 930—931]. — NH_3 , ND_3 , Gitterkonstanten.

C. Wainwright, Die Verschlechterung von Wolframmagnetstählen. J. sci. Instrum. **18** (1941) 97—98 [zit. nach

CZ. 114 (1943) I 1549]. — Röntgenaufnahmen.

3. Oxyde. Hydroxyde.

V. Arkharov, Application of X-rays in the production of piezoquartz. J. techn. Physik (USSR) 10 (1940) 1268—1275, 2 Fig., russ.

V. Arkharov and V. Averkiev, An X-ray goniometric set to correct the sawing of quartz crystals into plates. J. techn. Physik (USSR) 10 (1940) 1276—1280, 5 Fig., russ.

V. Arkharov and F. Butra, On a texture of iron scale. J. techn. Physik (USSR) 10 (1940) 1691—1697, 4 Fig., russ. — *Eisenoxyde*, Röntgenaufnahmen.

V. Arkharov, G. Kotukhova and E. Redkina, The influence of electrolytic deposits of chromium and nickel on the oxidability of iron at high temperatures. J. techn. Physik (USSR) 10 (1940) 1210—1216, 3 Fig., russ. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

E. Berner, Über die Reaktion zwischen Oxyden der Erdalkalimetalle und Methanol. Archiv Math. Naturvid. 45 (1942) 123—130 [zit. nach CZ. 114 (1943) I. 1361]. — Röntgenaufnahmen.

H. Brasseur et J. Toussaint, Structure cristalline de l'*atacamite*. Bull. Soc. roy. Sci. Liège 11 (1942) 555—566, 4 Fig. — $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$, vollständige Bestimmung.

N. Buinov, A. Komar, M. Zhuravleva and G. Chufarov, Phase orientation due to the reduction of *magnetite* by hydrogen. J. techn. Physik (USSR) 9 (1939) 1649—1655, 10 Fig., russ. — Röntgenaufnahmen.

U. Croatto, Ionenleitung in Fluoridgittern bei erheblicher Gitterstörung. Riforma sci. Progr. tecn. 18 (1942) 830—831 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1862]. — CeO_2 .

D. Dschorbenadse, R. Mosebach und R. Nacken, Über die Einwirkung von Natriumchloridlösungen auf das

Tricalciumaluminat. Zement 81 (1942) 513—518, 527—533 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1653]. — $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

W. Feitknecht, R. Signer und A. Berger, Zur Kenntnis der Sole mit blätchenförmigen Teilchen. Über kolloides *Nickelhydroxyd*. Kolloid-Z. 101 (1942) 12—20, 12 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen, Teilchengröße.

R. Fricke und G. Wessing, Über das katalytische Verhalten verschiedenartig hergestellter Präparate von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{BeO}$. Z. Elektrochem. 49 (1943) 274—277. — Bemerkungen zu röntgenographischen Ergebnissen.

E. E. Galloni and A. E. Roffo, jr., The crystalline structure of Pt_2O_4 . J. chem. Physics 9 (1941) 875—877, 5 Fig. — Vollständige Bestimmung.

S. Geiling und R. Glocker, Die Atomanordnung in Aluminiumhydroxydgel. Z. Elektrochem. 49 (1943) 269—273, 8 Fig. — $\text{Al}(\text{OH})_3$.

W. Herrmann, Über die Oxydschichtbildung auf Aluminium, insbesondere auf Anoden von Elektrolytkondensatoren. Kolloid-Z. 102 (1943) 113—127, 8 Fig. — Al_2O_3 . Überblick über die Strukturen.

W. Klemm, Über einige neuere Ergebnisse der anorganischen Chemie. Chem. 56 (1943) 1—7, 7 Fig. (Vortrag).

W. Klemm und L. Grimm, Zur Kenntnis der niederen *Vanadinoxyde*. Z. anorg. allg. Chem. 250 (1942) 42—55, 3 Fig. — Gitterkonstanten.

W. P. Kotow, Kristallstruktur von Natriumperoxyd-Oktahydrat. I. Bestimmung der Dichte, der Elementarzelle und der möglichen Raumgruppen. J. physik. Chem. (USSR) 18 (1939) 829—834, 7 Fig., russ. — $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

H. Kraut, E. Flake, W. Schmidt und H. Volmer, Über das Aluminiumorthohydroxyd und seine Umwandlung in Bayerit. Ber. Dtsch. chem. Ges. [B]

75 (1942) 1357—1373. — Debye-Scherrer-Aufnahmen von *Bayerit*, *Böhmit*, *Hydrargillit*.

V. Montoro, Krystallstruktur des *Bayerits*. Ric. sci. Progr. tecn. 18 (1942) 565—571 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1355]. — $Al(OH)_3$, Gitterkonstanten.

V. Montoro, L'acqua di costituzione delle allumine idrate. Gazz. chim. Ital. 73 (1943) 43—48. — $Al_2O_3 \cdot H_2O$, Bemerkungen zu Röntgenuntersuchungen.

V. Montoro und M. de Angelis, Aluminiumoxyd, herrührend von mit Quecksilber aktiviertem Aluminium. Ric. sci. Progr. tecn. 13 (1942) 186—191 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 871]. — $\alpha-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, Röntgenaufnahmen.

Ch. Palache, *Diaboleit* von der Mammothgrube, Tiger, Arizona. Amer. Min. 26 (1941) 605—612 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2889]. — $2 Pb(OH)_2 \cdot CuCl_2$, Gitterkonstanten.

A. M. Rubinstein, Über die Abhängigkeit der Aktivität und selektiven Wirkung gemischter $Ni-Al_2O_3$ -Katalysatoren von ihrer Zusammensetzung und Struktur. J. physik. Chem. (USSR) 13 (1939) 1271—1281, 10 Fig., russ. — NiO , Al_2O_3 , Gitterkonstanten.

W. G. Schneider und T. Thorvaldson, Die Dehydratation von *Tricalciumaluminat*hexahydrat. Canad. J. Res. [B] 19 (1941) 123—128 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1250—1251]. — Röntgenaufnahmen.

W. Schröder (mitbearbeitet von G. Lähr f und G. Müller), Die Umwandlungs- und Reaktionsvorgänge vor und während der Bildung von Zinkeisen-spinell aus basischem Zinkcarbonat und γ -Eisenhydroxyd. III. Das thermische Verhalten von indiziertem γ -Eisenhydroxyd sowie des stöchiometrischen Gemisches desselben mit basischem Zinkcarbonat. Z. Elektrochem. 49 (1943) 38—55, 5 Fig. — Röntgenaufnahmen.

A. Simon und H. Höppner, Untersuchungen über Bildung, Reduzier-

und Laugbarkeit von *Zinkferriten* und ferritreichen Zinkblenderöstprodukten. II. Mitteilung. Z. Elektrochem. 49 (1943) 296—305, 12 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

H. Stahl und S. Wagener, Vorgänge bei der Herstellung dünner Schichten durch Verdampfung von Metallen. Chem. 56 (1943) 30 (Vortragsreferat). — MgO , SrO , CaO , BeO , Elektronenbeugung.

H. Strunz, Beitrag zum Pyrolusitproblem. Naturwiss. 31 (1943) 89—91, 3 Fig. — Gitterkonstanten, Bestätigung der Identität von *Pyrolusit* und *Polyanit*.

T. Thorvaldson und W. G. Schneider, Die Zusammensetzung des „5:3“. *Calciumaluminates*. Canad. J. Res. [B] 19 (1941) 109—115 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1250]. — Röntgenaufnahmen.

L. Vegard und S. Hillesund, Die Strukturen einiger Deuteriumverbindungen und ihr Vergleich mit denjenigen der entsprechenden Wasserstoffverbindungen. Avh. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvid. Kl. 1942 Nr. 8 1—24 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 930—931]. — H_2O , D_2O , Gitterkonstanten.

H. B. Weiser, W. O. Milligan und E. L. Cook, Röntgenuntersuchungen an wasserhaltigen Oxyden. X. Anatas und Rutilmifikationen von *Titanoxyd*. J. physic. Chem. 45 (1941) 1227—1234 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2341—2342].

H. B. Weiser, W. O. Milligan und E. L. Cook, *Hydrous cupric hydroxide* and basic cupric sulfates. J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 503—508, 6 Fig. — Röntgenaufnahmen.

H. B. Weiser, W. O. Milligan und W. R. Purcell, Tonerdeflocken. Eine röntgenographische Untersuchung. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 32 (1940) 1487—1490 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1645]. — $\gamma-Al_2O_3 \cdot H_2O$, $\alpha-Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$.

H. B. Weiser, W. O. Milligan und W. R. Purcell, Tonerdeflöcken. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **83** (1941) 669—672 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 610—611]. — Röntgenaufnahmen.

4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

R. Jagitsch, Die Bedeutung der Änderungen im Fehlbau des Gitters für das Reaktionsvermögen des Kupfer(I)-sulfids. Nord. Kemikermøde, Forh. **5** (1939) 211—212 [zit. nach CZ. **113** (1942) II 2669]. — Cu_2S .

W. Klemm, Über einige neuere Ergebnisse der anorganischen Chemie. Chem. **56** (1943) 1—7, 7 Fig. (Vortrag). — Sulfide.

W. Klemm und N. Fratini, Zur Kenntnis des Systems $\text{NiTe}-\text{NiTe}_2$. Z. anorg. allg. Chem. **251** (1943) 222—232, 3 Fig. — Gitterkonstanten.

H. Nowotny, Strukturen von Metalllegierungen und Ferromagnetismus. Z. Elektrochem. **49** (1943) 254—260, 3 Fig. (Vortrag). — Sulfide.

G. Peyronel und E. Pacilli, Beitrag zur Kenntnis des Systems *Nickel-Schwefel*. Atti R. Accad. Ital., Rend. Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [7] **3** (1941) 278—288 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1457—1458]. — Röntgenaufnahmen.

L. Vegard und L. S. Oserød, Der Isotopeneffekt beim Austausch von Wasserstoff durch Deuterium in festem Schwefel- und Selenwasserstoff. Avh. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvid. Kl. **1942** Nr. 7 1—19 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 930]. — D_2S , D_2Se , Debye-Scherrer-Aufnahmen, Gitterkontraktion gegenüber H_2S , H_2Se .

R. Vogel und F. Hillen, Das Zustandschaubild Eisen-Eisensulfid-Aluminiumsulfid-Aluminium. Arch. Eisenhüttenwes. **15** (1942) 551—555 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 2180]. — Röntgenaufnahmen.

5. Halogenide.

H. Brasseur et J. Toussaint, Structure cristalline de l'*atacamite*. Bull. Soc. roy. Sci. Liège **11** (1942) 555—566, 4 Fig. — $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, vollständige Bestimmung.

A. Ch. Breger, Röntgenographische Untersuchung von Titanitrid. II. Struktur einiger Zwischenprodukte, die sich bei der Erzeugung von Titanitrid bilden. J. physik. Chem. (USSR) **13** (1939) 1304—1314, 3 Fig., russ. — $\beta\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\alpha\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{NH}_3)_2$, Gitterkonstanten.

P. D. Dankov, Mechanism of formation and development of a latent photographic image. C. R. Acad. Sci. URSS [N. S.] **24** (1939) 773—778, 2 Fig. — Strukturbetrachtung.

M. van Driel and C. H. Mac Gilla-vry, The crystal structure of phosphorus pentabromide. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **62** (1943) 167—171, 4 Fig. — PBr_5 , Bestätigung der von Powell und Clark gefundenen Struktur.

J. Duchesne, Étude expérimentale du spectre Raman de OSCl_4 , avec interprétation du modèle moléculaire. Bull. Soc. roy. Sci. Liège **11** (1942) 61—70.

A. Ferrari, R. Cecconi e L. Calvalca, Isomorfismo fra esacloroaurati di elementi a valenza diversa. — Nota IV sull'esistenza degli esacloroaurati. Gazz. chim. Ital. **73** (1943) 23—29, 1 Fig. — $\text{Cs}_4\text{Cu}(\text{AuCl}_6)_2$, $a = 10,40$; $\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{AuCl}_6)_2$, $a = 10,40$; $\text{Cs}_4\text{Cd}(\text{AuCl}_6)_2$, $a = 10,63$; $\text{Cs}_4\text{Hg}(\text{AuCl}_6)_2$, $a = 10,66$. Isomorph mit $\text{Cs}_4\text{Ag}_3(\text{AuCl}_6)_2$; Cu usw. statistisch verteilt in $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 0$ \bigcirc .

H. Gerding and R. Westrik, The Raman spectrum and the molecular structure of thiophosphoryl chloride. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **61** (1942) 842—844. — PSCl_3 .

A. Hautot, La formation de l'image photographique. La dualité de l'image photographique latente. Bull. Soc. roy

Sci. Liège 11 (1942) 238—255, 2 Fig. — *AgBr*.

A. Hautot, Sur la formation de l'image photographique. La dualité de l'image latente: La transformation réciproque des deux images latentes. Bull. Soc. roy. Sci. Liège 11 (1942) 404—418.

A. Hautot et L. Falla, La formation de l'image photographique latente. Sur l'interprétation de l'effet Herschel (Première partie). Bull. Soc. roy. Sci. Liège 11 (1942) 347—363, 1 Fig.

J. L. Hoard and M. B. Williams, Structures of complex fluorides. Ammonium hexafluosilicate-ammonium fluoride, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$. J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 633—637, 2 Fig. — Vollständige Bestimmung.

R. J. Holmes, Beziehungen der höheren, in der Natur vorkommenden Arsenide des Kobalts, Nickels und Eisens. Science [N. S.] 96 (1942) 90—92 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1458]. — Röntgenaufnahmen.

A. T. Jensen, Die Krystallstruktur einiger einfacher Salzhydrate. Nord. Kemikermøde, Forh. 5 (1939) 201—203 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2565]. — $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

A. T. Jensen, The structure of $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Kgl. Danske Vidensk. Selsk.; mat.-fysiske Meddelelser 20 (1942) Nr. 5 3—22, 12 Fig. — Vollständige Bestimmung.

J. A. A. Ketelaar, The dipole moment and the constitution of nitrosyl chloride and nitrosyl bromide. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62 (1943) 289—292, 1 Fig. — NOCl , NOBr , Molekülstruktur.

J. A. A. Ketelaar und G. W. van Oosterhout, Die Krystallstruktur des Wolframhexachlorids. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62 (1943) 197—200. — WCl_6 , $a = 6,58$, $\alpha = 55^\circ 0'$ ($a_{\text{hex}} = 6,088$, $c = 16,68$), C_{2v}^2 , W in 1(a), Cl in 6(f), $x = 0,37$, $y = 0,29$, $z = 0,21$.

W. Klemm, Über einige neuere Ergebnisse der anorganischen Chemie. Chem. 56 (1943) 1—7, 7 Fig. (Vortrag).

K. Lonsdale, Crystal dynamics of rocksalt. Nature [London] 149 (1942) 698—699.

I. v. Náray-Szabó und G. v. 'Sigmond, Die Schmelzpunktskurve des Systems Kryolith-Kaliumkryolith. Math. naturwiss. Anz. ung. Akad. Wiss. 60 (1941) 364—371 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1760—1761]. — Na_3AlF_6 , K_2NaAlF_6 , K_3AlF_6 , Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Ch. Palache, Diaboleit von der Mammothgrube, Tiger, Arizona. Amer. Mineralogist 26 (1941) 605—612 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2889]. — $2 \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$, Gitterkonstanten.

I. G. Ryss, Virtuelle Entropie des Siliciumfluorids, berechnet aus der Molekularkonstanten. C. R. Acad. Sci. URSS [N. S.] 24 (1939) 568—569.

N. Schrevelius, X-ray analysis of thallium fluoantimonate TlSbF_6 and some isomorphous alkali compounds. Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 16 B (1942) Nr. 7 1—5. — TlSbF_6 , NH_4SbF_6 , RbSbF_6 , CsSbF_6 , vollständige Bestimmung.

G.-M. Schwab, Oberflächenvorgänge beim Übergang der Silberhalogenide ineinander. Kolloid-Z. 101 (1942) 204—209, 2 Fig. — Röntgenaufnahmen.

L. G. Sillén und B. Andersson, On the complex formation between Zn^{2+} and Cl^- ions. Svensk kem. Tidskr. 55 (1943) 13—18. — Betrachtungen über die Struktur der Lösungen von Zink-Alkali-Chlorid.

R. Spitzer, W. J. Howell, jr., and V. Schomaker, An electron diffraction investigation of the molecular structures of silicon tetrabromide, tribromosilane, and dibromodifluorosilane. J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 62—67, 3 Fig. — SiBr_4 , SiHBr_3 , SiF_2Br_2 .

I. N. Stranski, Über die Reißfestigkeit abgelöster Steinsalzkrystalle. Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] 75 (1942) 1667—1672, 2 Fig.

J. Terminasov, X-ray studies of the plastic deformation of crystals. III. J. techn. Physik (USSR) 9 (1939) 1740—1744, 11 Fig., russ. — *NaCl*, Laue-Aufnahmen.

L. Vegard und S. Hillesund, Die Strukturen einiger Deuteriumverbindungen und ihr Vergleich mit denjenigen der entsprechenden Wasserstoffverbindungen. Avh. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvid. Kl. 1942 Nr. 8 1—24 [zit. nach CZ. 114 (1943) 930—931]. — *NH₄Cl*, *ND₄Cl*, Gitterkonstanten.

L. Vegard und G. Skoftefeld, Röntgenometrische Untersuchungen der aus den Substanzen *CuCl*, *CuBr* und *CuJ* gebildeten binären Mischkrystallsysteme. Archiv Math. Naturvid. 45 (1942) 163—188 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1243—1244]. — Gitterkonstanten.

F. Wecker, Röntgenographische Strukturuntersuchung an Zinksulfid-Kupfer-Phosphoren nach der Pulvermethode. Ann. Physik [5] 42 (1943) 561—572, 7 Fig. — Intensitätsmessungen an Beugungslinien.

6. Borate.

J. Briscoe, A. G. Pincus, C. S. Smith jr. und B. E. Warren Röntgenuntersuchung von Kalkphosphat- und Kalkboratglas. J. Amer. ceram. Soc. 24 (1941) 116—119 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2768].

R. L. Green, Physikalische Eigenschaften von Kaliumboratgläsern. Ceram. Ind. 36 (1941) Nr. 5 50 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2768]. — Röntgenaufnahmen.

R. L. Green, Röntgenstrahlenbeugung und physikalische Eigenschaften von Kaliumboratgläsern. J. Amer. ceram. Soc. 25 (1942) 83—89 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1645].

D. McConnell und W. L. Pondrom jr., Röntgenkrystallographie von *Seamantit*. Amer. Mineralogist 26 (1941) 446—447 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1252]. — *Mn₃(PO₄)(BO₃) · 3 H₂O*, Gitterkonstanten, wahrscheinliche Raumgruppe.

H. Menzel und H. Schulz †, Das System *NaBO₂—H₂O*. Z. anorg. allg. Chem. 251 (1943) 167—200, 11 Fig. — *NaBO₂ · 2 H₂O*, triklin, *a* = 5,86, *b* = 10,51, *c* = 6,75, *Z* = 4. — *NaBO₂*, *NaBO₂ · ½ H₂O*, *NaBO₂ · 4 H₂O*, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

H. Strunz, Die Struktur von *Rhodizit*. Naturwiss. 31 (1943) 68, 1 Fig. — *KNaLiAl₄B₁₀Be₂O₂₇*, *a* = 7,30, *Z* = 1, *T_d*, Strukturvorschlag.

7. Karbonate.

A. Boos, Ätzversuche an *Calcit*, *Rhodochrosit* und *Siderit*. N. Jahrb. Mineral., Abhandl. 78 (1943) 89—130, 23 Fig., 4 Tafeln.

C. Kröger, K. W. Illner und W. Graeser, Über die Systeme *Alkali-oxyd—CaO—Al₂O₃—SiO₂—CO₂*. XI. Die Reaktionsdrucke im System *K₂O—CaO—SiO₂—CO₂*. Z. anorg. allg. Chem. 251 (1943) 270—284, 8 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

C. Lauro, Röntgenographische Untersuchungen über *Dawsonit*. Erste experimentelle Ergebnisse. Atti R. Accad. Italia, Rend. Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [7] 3 (1941) 146—150 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1252]. — *Al₂O₃ · Na₂O · 2 CO₂ · 2 H₂O*, Gitterkonstanten, wahrscheinliche Raumgruppe.

W. Schröder (mitbearbeitet von G. Lähr † und G. Müller), Die Umwandlungs- und Reaktionsvorgänge vor und während der Bildung von Zinkeisen-spinell aus basischem Zinkcarbonat und γ -Eisenhydroxyd. III. Das thermische Verhalten von indiziertem γ -Eisenhydroxyd sowie des stöchiometrischen Gemischs desselben mit basischem Zink-

carbonat. Z. Elektrochem. **49** (1943) 38—55, 5 Fig. — Röntgenaufnahmen.

J. Willems, Über orientierte Verwachsungen von Phenolen mit den Carbonaten der Kalkspatreihe und Natriumnitrat. Ein Beitrag zur Kenntnis der Bedingungen für die regelmäßige Verwachsung von Kristallen organischer Verbindungen. Z. Kristallogr. **105** (1943) 53—68, 2 Fig. — Vergleich von Gitterkonstanten.

8. Nitrate.

L. Vegard und K. I. Roer, Verfahren zur röntgenometrischen Bestimmung des Temperatureinflusses auf Krystallgitter und ihre Anwendung auf Nitrate zweiwertiger Metalle. Avh. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvid. Kl. **1941** (1942) Nr. 17 3—18 [zit. nach CZ. **118** (1942) II 2237]. — $Pb(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, Gitterkonstanten.

S. H. Yü, Formation of a double crystal aggregate and the structure of the intermediate temperature modification of $Ni(NO_3)_2 \cdot 6NH_3$. Nature [London] **150** (1942) 347—349, 2 Fig. — Vollständige Bestimmung.

9. Phosphate.

M. A. Bredig, Isomorphie und Allotropie bei Verbindungen vom Typ A_2XO_4 . J. phys. Chem. **46** (1942) 747—762 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 2178]. — $KCaPO_4$, $NaCaPO_4$, Röntgenaufnahmen, Strukturvorschläge.

J. Briscoe, A. G. Pincus, C. S. Smith jr. und B. E. Warren, Röntgenuntersuchung von Kalkphosphat- und Kalkboratglas. J. Amer. ceram. Soc. **24** (1941) 116—119 [zit. nach CZ. **113** (1942) II 2768].

M.-J. Dallemagne et H. Bresseur, La diffraction des rayons X par la substance minérale osseuse. Bull. Soc. roy. Sci. Liège **11** (1942) 451—462, 488—495,

8 Fig. — *Apatite*, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

C. Frondel und E. L. Prien, Carbonatapatit und Hydroxylapatit in Harnsteinen. Science [N. S.] **95** (1942) 431 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1244]. — Röntgenaufnahmen.

D. McConnell und W. L. Pondrom jr., Röntgenkristallographie von *Seamanit*. Amer. Mineralogist **26** (1941) 446—447 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1252]. — $Mn_3(PO_4)(BO_3) \cdot 3H_2O$, Gitterkonstanten, wahrscheinliche Raumgruppe.

A. Schleede (nach Untersuchungen mit B. Meppen, K. H. Rattay und L. Fourier), Über die im ternären System $CaO-P_2O_5-SiO_2$ auftretenden kristallisierten Verbindungen (I. Mitteilung). Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] **75** (1942) 2070—2079, 3 Fig.

10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

L. Helmholz und R. Levine, A determination of parameters in potassium dihydrogen arsenate and silver arsenate. J. Amer. chem. Soc. **64** (1942) 354—358. — Ag_3AsO_4 isomorph mit Ag_3PO_4 , KH_2AsO_4 , vollständige Bestimmung.

11. Chromate.

V. Cirilli, Die Chromithydrate des Calciums und die aus Tricalciumchromit durch Assoziation mit verschiedenen Calciumsalzen entstehenden Komplexe. Ric. sci. Progr. tecn. **12** (1941) 1039—1045 [zit. nach CZ. **118** (1942) II 1216]. — $4CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot aq$, Röntgenaufnahmen.

12. Molybdate. Wolframate.

13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

H. B. Weiser, W. O. Milligan und E. L. Cook, Hydrous cupric hydroxide and basic cupric sulfates. J. Amer. chem. Soc. **64** (1942) 503—508, 6 Fig. — Röntgenaufnahmen.

14. Selenate. Tellurate.
15. Manganate. Rhenate.
16. Chlorate.
17. Bromate. Jodate.
18. Osmlamate. Platinat.
19. Aluminat. Silikate. Titanat. Germanat. Zirkonat.

J. S. Anderson, Krystallchemie II. Die Chemie der Silicate. Austral. chem. Inst. J. Proc. 7 (1940) 319—331 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 2886].

A. Dietzel, Deutung auffälliger Ausdehnungserscheinungen an Kieselglas und Sondergläsern. Naturwiss. 31 (1943) 22—23.

A. Dietzel, Über die Struktur von Silikatgläsern. Naturwiss. 31 (1943) 110—112, 5 Fig.

J. D. H. Donnay, Morphologische Analyse des *Danburits*. Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. IV [3] 34 (1940) 33—43 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 2349]. — Bestimmung der Raumgruppe ohne Röntgenuntersuchung.

D. Dschorbenadse, R. Mosebach und R. Nacken, Über die Einwirkung von Natriumchloridlösungen auf das Tricalciumaluminat. Zement 31 (1942) 513—518, 527—533 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1653]. — $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

W. Eitel, Elektronenmikroskopische Untersuchungen an *Halloysit* und *Meta-halloysit*. Chem. 56 (1943) 50 (Vortragsreferat).

W. Feitknecht und A. Berger, Über die Bildung eines Nickel- und Kobaltsilicates mit Schichtengitter. Helv. chim. Acta 25 (1942) 1543—1547, 1 Fig. — $5 \text{ NiO} \cdot 8 \text{ SiO}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$, Gitterkonstanten.

W. Francis und J. Grayson, Einige wichtige Eigenschaften von *Chrysotil-asbest* in ihrer Beziehung zum elektrischen Isoliervermögen. J. Soc. chem. Ind. 60 (1941) 160—166 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 2118]. — Beziehung zur Struktur.

I. Gramling-Mende, Über den *Liebrit* von Campiglia Maritima in Toskana. Zbl. Mineral. [A] 1942 107—110, 2 Fig. — Gitterkonstanten.

N. F. M. Henry, Lamellarstruktur in *Orthopyroxenen*. Min. Mag. 26 (1942) 179—189 [zit. nach CZ. 118 (1942) II 2123]. — Röntgenaufnahmen.

U. Hofmann, Neues aus der Chemie des Tons. Chem. 55 (1942) 283—289, 7 Fig. — Überblick.

A. Hoyos de Castro, Analisis röntgenografico de algunas arcillas españolas. An. Inst. Edafologia etc. 1 (1942) 121—256, 26 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

G. F. Hüttig und K. Dimoff (mit Röntgenaufnahmen von O. Hnevkovsky), Die Bildung von Alkalimetasilicaten aus festen Ausgangsstoffen. (Über Reaktionen fester Stoffe, 131. Mitteil.). Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] 75 (1942) 1673—1580, 2 Fig. — Röntgenaufnahmen.

C. Kröger, K. W. Illner und W. Graeser, Über die Systeme *Alkali-oxid*— CaO — Al_2O_3 — SiO_2 — CO_2 . XI. Die Reaktionsdrucke im System K_2O — CaO — SiO_2 — CO_2 . Z. anorg. allg. Chem. 251 (1943) 270—284, 8 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

I. v. Náray-Szabó, Die Struktur des *Leucits*, KAlSi_3O_8 . Math. naturwiss. Anz. ung. Akad. Wiss. 60 (1941) 352—362, ung. [zit. nach CZ. 114 (1943) I 1751].

St. v. Náray-Szabó, Der Strukturtyp des *Perowskits* (CaTiO_3). Naturwiss. 31 (1943) 202—203, 2 Fig. — CaTiO_3 , $a \approx b \approx c \approx 7,60$, $\beta \approx 90^\circ$, $Z = 8$, C_{2h}^2 , Strukturvorschlag; im gleichen Typ: PbZrO_3 ($a = 9,28$), CdSnO_3 ($a = 7,80$). G 5-Type: BaTiO_3 ($a = 3,98$), BaSnO_3 ($a = 4,10$), BaZrO_3 ($a = 4,19$).

H. O'Daniel, Die Aufklärung der Struktur von Orthosilicaten mit Hilfe ihrer Modelle, Ein Beitrag zur Anwendung der Krystallchemie in der Konsti-

tutionsforschung der Zementmineralien. Zement **30** (1941) 540—545 [zit. nach CZ. **118** (1942) II 2342].

H. O'Daniel und L. Tscheischwili, Modellsubstanzen zu Silikaten. Naturwiss. **31** (1943) 209—210.

E. Preston, Supercooled silicates and their importance in considerations of the liquid state. Proc. phys. Soc. [London] **58** (1941) 568—584, 8 Fig.

A. Schleede (nach Untersuchungen mit B. Meppen, K. H. Rattay und L. Fourier), Über die im ternären System $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ auftretenden kristallisierten Verbindungen (I. Mitteilung). Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] **75** (1942) 2070—2079, 3 Fig.

W. G. Schneider und T. Thorvaldson, Die Dehydratation von *Tricalciumaluminat*hexahydrat. Canad. J. Res., [B] **19** (1941) 123—128 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1250—1251]. — Röntgenaufnahmen.

B. S. Schwetzwow und Ch. O. G. G. workjan, Neue Feststellungen über die Umwandlungen des *Kaolins* beim Erhitzen. Ind. Baumater. (USSR) **1941** Nr. 1 30—34 [zit. nach CZ. **118** (1942) II 2571]. — Röntgenaufnahmen.

J. M. Stevels, The physical properties of glass. II. The density of silicate glasses. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **62** (1943) 17—27, 5 Fig.

H. Strunz, Kristallographie und chemische Formel von *Långbanit*. Zbl. Mineral. [A] **1942** 133—136, 1 Fig. — Raumgruppe.

K.-H. Sun und A. Silverman, Tantglas: Die Reihe $\text{K}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$. J. Amer. ceram. Soc. **24** (1941) 160—167 [zit. nach CZ. **118** (1942) II 2675]. — Bestimmung von Ionenabständen aus Refraktionsdaten.

W. H. Taylor, Röntgenstrahlen und Krystalle. II. Die Struktur von Silicaten. Rep. Progr. Physics **6** (1940) 351—360 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 250].

T. Thorvaldson und W. G. Schneider, Die Zusammensetzung des „5:3“-*Calciumaluminates*. Canad. J. Res. [B] **19** (1941) 109—115 [zit. nach CZ. **114** (1943) 1250]. — Röntgenaufnahmen.

G. Turley, Ein neues *Halloysit*-mineral aus den pliocänen bunten Tonen der Dnjepr-Donetz-Senke. N. Jahrb. Mineral., Monatsh. [A] **1943** 54—58, 1 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden. Uranate.

21. Komplexverbindungen.

F. Monfort, La structure cristalline de $\text{KNaPt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Bull. Soc. roy. Sci. Liège **11** (1942) 567—580, 5 Fig. — Vollständige Bestimmung.

22. Organische Verbindungen.

J. H. Archer, Ch. Finbak und O. Hassel, Fourier-Analyse der Elektronenbeugungsdiagramme von Benzol. Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi **2** (1942) 33—34 [zit. nach CZ. **118** (1942) II 2353]. — *Benzol*-Dampf.

W. O. Baker, C. S. Fuller and N. R. Pape, Effects of heat, solvents and hydrogen-bonding agents on the crystallinity of *cellulose esters*. J. Amer. chem. Soc. **64** (1942) 776—782, 7 Fig. — *d*-Werte.

J. M. G. Barredo u. J. Goubeau, Das Raman-Spektrum des *Dimethylnitrosamins*. Z. anorg. allg. Chem. **251** (1943) 2—13, 2 Fig. — Molekülstruktur.

E. Berner, Über die Reaktion zwischen Oxyden der Erdalkalimetalle und *Methanol*. Archiv Math. Naturvid. **45** (1942) 123—130 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1361]. — Röntgenaufnahmen.

R. Brill, C. Hermann und C. Peters, Röntgenographische Fouriersynthese von *Oxalsäure-Dihydrat*. Ann. Physik [5] **42** (1943) 357—377, 8 Fig. — $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

H. C. Brown, H. I. Schlesinger and S. Z. Cardon, Studies in stereo-

chemistry. I. Steric strains as a factor in the relative stability of some coördination compounds of boron. J. Amer. chem. Soc. **64** (1942) 325—329, 2 Fig. — Molekülstruktur-Vorschläge.

C. A. Coulson, The dipole moment of the C—H bond. Trans. Faraday Soc. **38** (1942) 433—444, 4 Fig.

C. A. Coulson, Structure of „diphenylene“. Nature [London] **150** (1942) 577—578, 2 Fig. — Molekülstruktur.

□ L. Deffet, Répertoire des composés organiques polymorphes. Liège: Editions Desoer 1942, 155 S.

J. Duchesne, Étude expérimentale du spectre Raman de $CSCl_4$, avec interprétation du modèle moléculaire. Bull. Soc. roy. Sci. Liège **11** (1942) 61—70.

W. E. Duncanson and C. A. Coulson, Momentum distribution in molecular systems. Part. V. Momentum distribution and the shape of the Compton line for CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 and C_2H_2 . Proc. Cambr. phil. Soc. **37** (1941) 406—421, 6 Fig.

G. A. Elliott, Einige neue Fortschritte in der Untersuchung der Molekularstruktur. Austral. chem. Inst. J. Proc. **7** (1940) 145—154 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 125].

Ch. Finbak, Elektronenbeugung in Gasen. IV. Eine Korrektionsmethode für Abbrucheffekte bei der Fourieranalyse von Elektronenbeugungsdiagrammen. Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metalurgi **2** (1942) 53—54 [zit. nach CZ. **118** (1942) II 2458]. — CBr_4 .

Ch. Finbak und H. Viervoll, Monochromatische Debye-Diagramme von Bernsteinäurenitril, Camphen und Campher. Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metalurgi **2** (1942) 35—36 [zit. nach CZ. **118** (1942) II 2780]. — Fourieranalyse.

C. S. Fuller, C. J. Frosch and N. R. Pape, Chain structure of linear polyesters. — Trimethylene glycol series. J. Amer. chem. Soc. **64** (1942) 154—160,

4 Fig. — Elektronen- und Röntgenaufnahmen, Gitterperioden.

G. Giacomello e E. Bianchi, Su alcuni composti molecolari fra l'acido desossicolico e gli esteri degli acidi grassi: relazione fra numero di coordinazione e lunghezza della molecola dell'estere. Gazz. chim. Ital. **73** (1943) 3—13, 4 Fig. — Gitterkonstanten.

E. F. Gross and A. V. Korshunov, Low frequency scattering spectra in para-, meta- and ortho-diodbenzenes. C. R. Acad. Sci. URSS [N. S.] **24** (1939) 328—331.

O. Hassel und B. Ottar, Elektroneninterferometrische Bestimmung der Molekülstruktur des gasförmigen Cyclohexans nach dem Sektorverfahren. Archiv Math. Naturvid. **45** (1942) Nr. 10 1—7 [zit. nach CZ. **118** (1942) II 2353].

K. Heß, Die röntgenographische und viscosimetrische Untersuchung von Seifenlösungen. Fette und Seifen **49** (1942) 81—88 [zit. nach CZ. **118** (1942) II 380].

K. Hess, H. Kiessig, Zur Kenntnis der Feinstruktur der Polyamidfasern. Naturwiss. **31** (1943) 171, 1 Fig. — Röntgenaufnahmen.

W. Hoppe, Über eine aus dem reversibel polymeren Zustand von N — N' -diäthylpseudoisozyaninsalzen entstehende kristallinische Modifikation. Kolloid-Z. **101** (1942) 300—305, 4 Fig. — Röntgenaufnahmen.

E. W. Hughes, The crystal structure of melamine. J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 1737—1752, 6 Fig. — $C_3N_6H_6$, vollständige Bestimmung. — $C_3N_3(NH_2)_3 \cdot NH_4Cl \cdot \frac{1}{2} H_2O$, Gitterkonstanten.

I. E. Knaggs und K. Lonsdale, Die Kristallstruktur von trans-trans-Fumarsäuredimethylester und trans-trans-Mucosäuredimethylester. J. chem. Soc. [London] **1942** 417—418 [zit. nach CZ. **118** (1942) II 2893]. — Gitterkonstanten. Lage der Moleküle, bestimmt aus magnetischen Messungen.

A. Langseth, Untersuchungen über die Drehbarkeit um die C—C-Einfachbindung. Nord. Kemikermøde, Forh. 5 (1939) 175—177 [zit. nach CZ. 113 (1942) II 2576].

R. Lepsius, Die Bedeutung der makromolekularen Strukturforschung für die chemische Synthese neuer Werkstoffe. Magyar chem. Folyóirat 48 (1942) 131—150, 34 Fig., ung. — Röntgenaufnahmen.

Ch.-S. Lu, E. W. Hughes and P. A. Giguère, The crystal structure of urea-hydrogen peroxide addition compound $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 1507—1513, 5 Fig. — Vollständige Bestimmung.

W. Lüdy, Der Einfluß der Temperatur auf das dynamisch-elastische Verhalten von Seignetteelektrika. Helv. physica Acta 15 (1942) 527—552, 14 Fig.

Ch. Kw. Lui, An anomalous crystal photoeffect in *d*-tartaric acid single crystals. Physic. Rev. [2] 60 (1941) 629—631, 4 Fig.

□ H. Mark and R. Raff, High polymeric reactions, their theory and practice. New York: Interscience Publishers 1941, XIII + 476 S., 49 Fig. [zit. nach J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 1016].

G. Mattei, Die Einmolekülschichten hochmolekularer Ester und ihre Kristallisationsformen. Kolloid-Z. 101 (1942) 117—120, 6 Fig. — Betrachtungen zur Struktur der Zerotinsäureester.

J. D. McCullough and G. Hamburger, The crystal structure of *diphenyl-selenium dichloride*. J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 508—513, 4 Fig. — Vollständige Bestimmung.

M. Milone und V. Rava, Über die Struktur der komplexen Salze des Glyoxims. III. Die grünen Salze der α -Formen mit Nickel. Atti R. Accad. Sci. Torino [Cl. Sci. fisich. mat. natur.] 77 [1] (1942) 251—257 [zit. nach CZ. 114 (1943) 127]. — Röntgenaufnahmen, amorph.

A. Nasini und G. Mattei, Reaktionen in monomolekularen Filmen und ihre Beziehungen zur Molekülstruktur. Kolloid-Z. 101 (1942) 113—116, 4 Fig.

A. Neuhaus, Über partiell-isomorphe Mischsysteme organischer Substanzen. (Sogenannte anomale Mischkristalle.) Z. physik. Chem. [A] 191 (1943) 359—374. — Gitterkonstanten von *Alizarin*, *Mekonsäure*, *Aminoazobenzol*.

A. Neuhaus, Bemerkungen und Ergänzungen zur Arbeit von L. Kofler und A. Kofler: „Isomorphie, Impfverwandtschaft und Korrespondenz“. Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] 76 (1943) 531—534.

E. Niggli, Kristallographische Untersuchungen an Vitaminen. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 22 (1942) 189—196, 5 Fig. — Gitterkonstanten von *l*-Ascorbinsäure $C_6H_8O_6$, Vitamin B_1 $C_{12}H_{17}ON_4SCl \cdot HCl \cdot H_2O$, Vitamin D_2 $C_{28}H_{44}O$.

W. Nowacki, Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften kristallisierter Verbindungen. II. Die allgemeinen Bauprinzipien organischer Verbindungen. Helv. chim. Acta 26 (1943) 459—462, 2 Fig.

P. F. Oesper and Ch. P. Smyth, The dipole moments and structure of five organometallic halides. J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 173—175. — $RGeBr$, $RSnCl$, $RSbCl_2$, $RBiCl_3$, $R = (C_6H_5)_3$; $C_6H_5CH_2HgCl$. Besprechung von Strukturdaten.

H. Pallmann, Dispersoidchemische Probleme in der Humusforschung. Kolloid-Z. 101 (1942) 72—81, 9 Fig.

W. G. Perdok, Physische eigenschappen van bolvormige moleculen. Diss. Groningen 1942 [zit. nach Nederl. Tidschr. Natuurk. 10 (1943) 143]. — $C(SCH_3)_4$, Röntgenuntersuchung.

M. F. Perutz, Crystal structure of *oxyhaemoglobin*. Nature [London] 150 (1942) 324—325, 3 Fig. — Gitterkonstanten, Raumgruppe, Fourieranalyse.

G. Peyronel, *Struttura cristallina del Cu-N-N-di-n-propilditiocarbammato*. — Nota I. Gazz. chim. Ital. **73** (1943) 89—94, 1 Fig. — $a = 13,25$, $b = 18,60$, $c = 8,27$, $\beta = 99^\circ 48'$, $Z = 4$, C_{2h}^2 oder C_{2h}^5 .

J. M. Robertson, Röntgenstrahlen und Krystalle. I. Organische Strukturen. Rep. Progr. Physics **6** (1940) 345—350 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 250].

F. Seel, Beiträge zur Quantenmechanik der chemischen Bindung. II. Bindungssystem und Stereochemie der Kumulene. Z. physik. Chem. [B] **53** (1943) 103—116, 3 Fig.

G. S. Shtanow, M. Ja. Lasarew und N. G. Ssewasstjanow, Krystallstruktur der niedrigschmelzenden Form von *Abietinsäure*. Ber. Akad. Wiss. USSR **31** (1941) 763—764 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1258]. — Wahrscheinliche Raumgruppe.

S. Stållberg-Stenhagen and E. Stenhagen, A new type of thermal expansion in monolayers. Svensk kem. Tidskr. **55** (1943) 63—68, 3 Fig. — Röntgenaufnahmen.

J. Toussaint, Recherches cristallographiques sur les sulfures aromatiques. Mém. Soc. roy. Sci. Liège **1943** 153—160, 4 Fig. — $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2S$, $a = 7,92$, $b = 25,02$, $c = 5,85$, D_2^4 . $C_6H_5SC_{10}H_7$, $a = 12,23$, $b = 16,85$, $c = 5,93$, D_{2h}^{16} oder C_{2v}^9 .

K. Ueberreiter, Über das thermische Verhalten mikro- und makromolekularer Stoffe und seine Abwandlungen. Kolloid-Z. **102** (1943) 272—291, 22 Fig.

G. Venturello, Dipolmoment und Struktur des *Berylliumsalzes des Acetessigesters*. Atti R. Accad. Sci. Torino [Cl. Sci. fisich. mat. natur.] **77** (1941—1942) I 57—63 [zit. nach CZ. **113** (1942) II 516].

J. Wagner, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 139: Zur Struktur des *Diborans*. Z. physik. Chem. [B] **53**

(1943) 85—95, 1 Fig. — Molekülstruktur.

E. Wiegel, Über die kristallisierte Ausscheidung von *Stärke* aus Lösungsmittelgemischen. Kolloid-Z. **102** (1943) 145—154, 15 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

J. Willems, Über orientierte Verwachsungen von *Phenolen* mit den Carbonaten der Kalkapatreihe und Natriumnitrat. Ein Beitrag zur Kenntnis der Bedingungen für die regelmäßige Verwachsung von Kristallen organischer Verbindungen. Z. Kristallogr. **105** (1943) 53—68, 2 Fig. — Röntgenaufnahmen.

J. Willems, Zur Chemie der orientierten Verwachsung von Kristallen organischer Verbindungen. Naturwiss. **31** (1943) 146—147, 1 Fig.

J. Willems, Zur Chemie der orientierten Verwachsung von Kristallen organischer Verbindungen. I. Über die orientierte Aufwachsung von *Anthrachinon* auf Antimon. Naturwiss. **31** (1943) 208—209.

H. Wittek, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 136: Stickstoffkörper XXIV: *Alkylnitrate*. Z. physik. Chem. [B] **52** (1942) 153—166, 2 Fig. — Molekülstruktur.

R. G. Wood and J. E. Crackston, The crystal structures of some heterocyclic organic compounds of analogous constitution. Part I. *Thianthren* and *selenanthren*. Phil. Mag. [7] **31** (1941) 62—70, 6 Fig. — $C_{12}S_2H_8$, $C_{12}Se_2H_8$, Gitterkonstanten, Raumgruppe, Strukturvorschlag.

R. G. Wood, C. H. McCale and G. Williams, The crystal structures of some heterocyclic compounds of analogous constitution. Part II. *Phenthiazine*, *phenoxthionine*, *phenorselenine*, and *phenoztellurine*. Phil. Mag. [7] **31** (1941) 71—80, 7 Fig. — $C_{12}SNH_8$, $C_{12}SOH_8$, $C_{12}SeOH_8$, $C_{12}TeOH_8$, Gitterkonstanten, Raumgruppen, Strukturvorschläge.

R. G. Wood, G. Williams, Folding of the *selenanthren* molecule. *Nature* [London] **150** (1942) 321—322, 1 Fig. — $C_{12}Se_2H_8$, Fourieranalyse.

23. Biologisch wichtige Substanzen.

R. S. Bear, Long X-ray diffraction spacings of collagen. *J. Amer. chem. Soc.* **64** (1942) 727.

R. Brill, Über Beziehungen zwischen der Struktur der *Polyamide* und der des *Seidenfibroins*. *Z. physik. Chem.* [B] **58** (1943) 61—74, 10 Fig. — Röntgenaufnahmen.

D. C. Carpenter, Seminar on the irradiation of proteins. *J. Frankl. Inst.* **232** (1941) 76—85, 7 Fig.

A. C. Chibnall, Amino acid analysis and the structure of proteins. *Nature* [London] **150** (1942) 127 (Vortragsreferat).

M.-J. Dallemagne et H. Brasseur, La diffraction des rayons X par la substance minérale osseuse. *Bull. Soc. roy. Sci. Liège* **11** (1942) 451—462, 488—495, 8 Fig. — *Knochen*, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

C. Frondel und E. L. Prien, Carbonatapatit und Hydroxylapatit in *Harnsteinen*. *Science* [N. S.] **95** (1942) 431 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1244]. — Röntgenaufnahmen.

N. Gralén, S. Berg und Th. Svedberg, Über die *Polysaccharide* der *Eriophorum-Wolle*. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* [B] **75** (1942) 1702—1708, 1 Fig. — Röntgenaufnahmen, *d*-Werte.

P. H. Hermans (unter Mitarbeit von J. der Booy und Ch. J. Maan), Über die Gestalt und die Beweglichkeit des Moleküls der *Zellulose*. *Kolloid-Z.* **102** (1943) 169—180, 15 Fig.

K. Hess, H. Kießig und W. Wergin, Über den Aufbau der *Eriophorum-Samenhaare*. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* [B] **76** (1943) 449—452, 3 Fig. — *d*-Werte.

W. A. Kargin und D. I. Lejpunskaja, Untersuchung der Struktur von

Faseroberflächen mittels der Beugung schneller Elektronen. *J. physik. Chem.* (USSR) **18** (1939) 850, russ.

O. Kratky, Untersuchungen über die Kleinwinkelstreuung. *Chem.* **55** (1942) 392 (Vortragsreferat).

O. Kratky, A. Sekora und R. Treer, Über die an kolloiden Systemen unter kleinen Winkeln diffus abgebeugte Röntgenstrahlung. *Z. Elektrochem.* **48** (1942) 587—601, 20 Fig. — Röntgenaufnahmen.

O. Kratky, A. Sekora, H. H. Weber, Neue Kleinwinkelinterferenzen bei *Myosin*. *Naturwiss.* **31** (1943) 91.

E. Lysenko, Study of polymers. VI. Über die Kristallisation von *Kautschuk*. *II. J. techn. Physik* (USSR) **10** (1940) 1651—1674, 9 Fig., russ. — Sammelreferat.

H. Pallmann, Dispersoidchemische Probleme in der *Humusforschung*. *Kolloid-Z.* **101** (1942) 72—81, 9 Fig.

M. F. Perutz, Crystal structure of *oxyhaemoglobin*. *Nature* [London] **150** (1942) 324—325, 3 Fig. — Gitterkonstanten, Raumgruppe, Fourieranalyse.

E. Schiebold, Röntgen- und elektronenoptische Methoden zur Konstitutionsbestimmung organischer Moleküle und ihre Anwendung auf die Struktur hochmolekularer Faserstoffe. I. Teil: *Cellulose*. *Chem.* **55** (1942) 391—392 (Vortragsreferat).

W. Schramek und O. Succolowsky (gemeinsam mit E. Seidel, Die Reaktion Metallhydroxydlösung — Zellulosefaser. IV. Mitteilung. Röntgenoptische Untersuchung der Gitterumwandlungen an faseriger *Hydratzellulose*, die aus Lösungen der natürlichen Zellulose regeneriert wurde. *Kolloid-Z.* **100** (1942) 299—303, 11 Fig. — Röntgenaufnahmen.

H. A. Stuart, Form und Beweglichkeit von Fadenmolekülen im Modellversuch. *Naturwiss.* **31** (1943) 123—127, 7 Fig.

D. Wrinch, *Native proteins, flexible frameworks and cytoplasmic organization*. Nature [London] **150** (1942) 270—271, 2 Fig.

H. Zahn, Über thermisch verkürzte *Keratinfasern*. Naturwiss. **31** (1943) 137—139, 1 Fig. — Röntgenaufnahmen.

24. Technisches. Materialprüfung.

V. Bugakov and B. Sirotkin, Reaction between iron and zinc. I. Kinetik der Reaktion des Eisens mit flüssigem Zink. (Zur Frage nach den optimalen Bedingungen der *Verzinkung von Eisen*). J. techn. Physik (USSR) **10** (1940) 414—430, 30 Fig., russ. — Röntgenaufnahmen.

J. F. H. Custers, Die Textur von *Nickelisenband*. Philips' techn. Rdsch. **7** (1942) 81—85 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 7]. — Röntgenaufnahmen.

R. Glocker (nach Versuchen mit H. Richter und H. Hendus), Atomphysikalische Änderungen bei der Gleitung von Metalloberflächen. Sonderdruck aus Heft 52 Schrift. Dtsch. Akad. Luftfahrtforsch., 14 S., 11 Fig. (Vortrag). — *Lagermetalle*, Elektronen- und Röntgenaufnahmen.

W. Herrmann, Über die Oxydschichtbildung auf Aluminium, insbesondere auf Anoden von *Elektrolytkondensatoren*. Kolloid-Z. **102** (1943) 113—127, 8 Fig.

E. Schmid, Weiterentwicklung gehärteter *Bleilagermetalle*. Z. Metallk. **85** (1943) 85—92, 21 Fig. — Röntgenaufnahmen.

R. Schmidt, Dauerbiegeversuche, Dehnungs- und Röntgenspannungsmessungen an gerichteten *Kurbelwellen*.

Luftwissen **9** (1942) 263—267 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 369].

25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

K. Endell, Veranschaulichung der keramischen Sinterung (insbesondere von *Tonen*) bei hohen Temperaturen durch elektronen-mikrokinematographische Aufnahmen. Chem. **56** (1943) 93 (Vortragsreferat). — Röntgenaufnahmen.

A. Hoyos de Castro, Analisis röntgenografico de algunas arcillas españolas. An. Inst. Edafologia etc. **1** (1942) 121—256, 26 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen an *Tonen* und *Tonmineralien*.

J. de Lapparent, Logik der Granit-mineralien. Rev. sci. **79** (1941) 285—292 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 259]. — Koordinationszahl des *Al*.

A. Simon und H. Höppner, Untersuchungen über Bildung, Reduzier- und Laugbarkeit von Zinkferriten und ferritreichen *Zinkblenderöstprodukten*. II. Mitteilung. Z. Elektrochem. **49** (1943) 296—305, 12 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

D. I. Ssideri und A. N. Ljamina, Die mineralogische Zusammensetzung des kolloiden *Tones* der quaternären Ablagerungen der russischen Ebene. Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol. **1941** Nr. 3 131—149 [zit. nach CZ. **113** (1942) II 2676].

L. Vilas Lopez, Composicion quimica y condiciones de formacion de las *arcillas españolas*. An. Inst. Edafologia etc. **1** (1942) 7—120.

Abkürzungen:

CZ. = Chem. Zentralblatt.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

Anomale Untergrundschwärzung in Weißenberg-Diagrammen.

Von C. H. Mac Gillavry und H. J. Vos, Amsterdam.

1. Das Phänomen. Auf Weißenberg-Diagrammen kann man mitunter sehr merkwürdige Diskontinuitäten in der Untergrundschwärzung beobachten. Fig. 1 zeigt ein typisches Beispiel: man sieht, daß die Schwärzung sich jedesmal sprunghaft ändert entlang Geraden, die entweder senkrecht zur Nulllinie stehen oder mit dieser einen ganz bestimmten Winkel einschließen.

Eine systematische Untersuchung zeigte, daß die Erscheinung nur dann auftritt, wenn der Kristall Atome enthält, die von der Primärstrahlung beträchtlich zu sekundärer Eigenstrahlung erregt werden. Die Intensität dieser

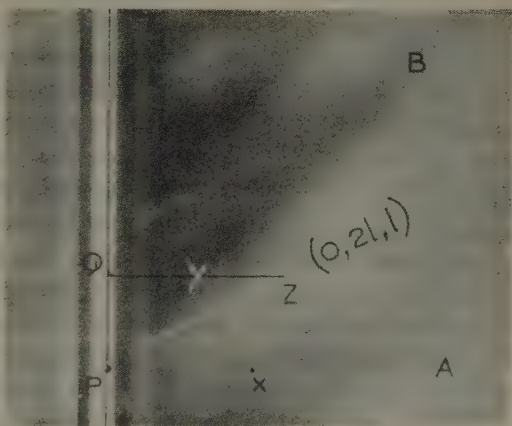


Fig. 1. Weißenberg-Diagramm eines Kristalls, welcher von der Primärstrahlung zu Fluoreszenzstrahlung angeregt wird.

Sekundärstrahlung

scheint also sehr stark winkelabhängig zu sein; und zwar ergibt sich diese Anisotropie als abhängig von der äußeren Form des Kristalls, da sie nach zylindrischem Abdrehen desselben verschwunden ist.

2. Qualitative Erklärung. In einigen Arbeiten¹⁾ haben wir diesen Effekt qualitativ gedeutet durch Absorption im Strahlengang; es ergibt sich nämlich, daß der Untergrund überall da stark ist, wo der

1) J. W. Boon und C. H. Mac Gillavry, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 61 (1942) 910; M. van Driel und C. H. Mac Gillavry, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 62 (1943) 167.

Sekundärstrahl den Kristall durch dieselbe Begrenzungsebene verläßt, durch welche der Primärstrahl eintreten kann, also wenn der Lichtweg im Kristall kurz ist. Man sieht z. B. in Fig. 1 ein Gebiet starker Schwärzung, begrenzt durch die Geraden PA und PB ; diese schneiden sich in der Nulllinie dort, wo die Ebene (021) parallel zum Primärstrahl steht. Nun ergab sich bei goniometrischer Ausmessung des betreffenden Kristalls (PBr_6), daß daran die Ebene (021) und insbesondere (121) und $(\bar{1}21)$ als Begrenzungsebenen vorkamen. Die Diskontinuität der Untergrundschwärzung entlang PB und PA läßt sich nun leicht deuten: Fig. 2 gebe

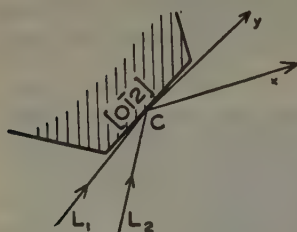


Fig. 2. Den Diskontinuitätslinien PA und PB in Fig. 1 entspricht der Strahlengang L_1Cx bzw. L_2Cy .

irgendeinen Querschnitt durch den Kristall senkrecht zur Drehachse $[100]$. Er wird von einer der Ebenen $(h21)$ der Geraden $[0\bar{1}2]$ entlang geschnitten. Für irgendeinen Punkt x der Geraden PA ist dann die Sachlage durch den Strahlengang L_1Cx wiedergegeben: in diesem Moment fällt die Primärstrahlung L_1P noch gerade streifend auf die Ebenen $(h21)$ ein; die inkohärente Sekundärstrahlung tritt unter jedem beliebigen Winkel aus der Oberfläche heraus. Nach einer kleinen Drehung des Kristalls entgegen dem Uhrzeiger (Horizontale unter

PA in Fig. 1) werden die Ebenen $(h21)$ nicht mehr direkt vom Primärbündel beschienen und es geht der Lichtweg immer durch den Kristall hindurch.

Entlang OB findet man einen Strahlengang wie L_2Cy . Hier streift der Sekundärstrahl die Oberfläche der Ebenen $(h21)$. Bei beliebigem Einfallswinkel α kann die Sekundärstrahlung diese Oberfläche nur unter einem Abbeugungswinkel von mindestens α verlassen. Tatsächlich sieht man in Fig. 1, daß jeder Punkt y der Geraden OB den Reflexionswinkel Qz halbiert. Die zackenartige Intensitätsverteilung des Schwärzungsuntergrundes kommt also so zustande, daß jedesmal, wenn eine Begrenzungsebene in das Primärbündel gedreht wird, sich der Sachverhalt der Fig. 2 wiederholt. Bei jeder Begrenzungsebene entsteht also ein Gebiet größerer Schwärzung, begrenzt durch Geraden parallel zu PA und PB .

Die Lage der Diskontinuitätslinien ist mithin durch die rein geometrischen Verhältnisse (Form des Kristalls, Verhältnis der Drehgeschwindigkeit desselben zur Translationsgeschwindigkeit des Films in der Weissenberg-Kammer) bestimmt; die eigentümliche Figur im Untergrund ist nichts anderes als der Schatten, den der Kristall in seiner eigenen Strahlung

auf den Film wirft. Sie ist also unabhängig von den Wellenlängen der Primär- und Sekundärstrahlung; tatsächlich beobachtet man die gleiche Figur wie in Fig. 1, wenn auch sehr viel schwächer, im *CuK*-Diagramm desselben Kristalls.

Im allgemeinen ist die Erscheinung übrigens bei Verwendung von *CuK*-Strahlung viel weniger auffällig als in *MoK*-Diagrammen, auch wenn die Verhältnisse zur Anregung der Sekundärstrahlung günstig sind. Dies rührt wohl daher, daß die Primärstrahlung der *Mo*-Röhre viel weniger homogen ist als die *Cu*-Strahlung; während das kohärente Diffraktionsmuster sich mit der Wellenlänge verschiebt, so daß jede Interferenz zu einer Geraden verschmiert wird, ist, wie gesagt, das Muster der Eigenstrahlung von der Wellenlänge unabhängig, tritt also bei der inhomogeneren *Mo*-Strahlung viel deutlicher hervor.

Da man bei Weißenberg-Diagrammen meistens *CuK*-Strahlung gebraucht, ist nunmehr auch deutlich, daß der Effekt unseres Wissens bis jetzt der Beachtung entgangen ist.

3. Rechnung für einen einfachen Fall. Wir haben nun versucht, diesem Effekt mehr quantitativ nachzugehen an einem Kristall mit einfacher Begrenzung und bekannter Struktur. Wir wählten dazu ein nahezu regelmäßiges Oktaeder von Pyrit mit der Kantenlänge von 1 mm und machten davon Diagramme mit *CuK α* -Strahlung, durch welche *FeK*-Strahlung im Kristall angeregt wurde. Eine vorläufige Weißenberg-Aufnahme um [001] zeigte in der Tat qualitativ die erwartete Erscheinung. Die Form des Kristalls gestattet eine einfache Berechnung des Intensitätsverlaufs, die mit dem Gefundenen verglichen werden soll.

Die in Betracht kommenden linearen Absorptionskoeffizienten von Pyrit für *CuK*- bzw. *FeK*-Strahlung wurden aus den Daten der Int. Tab. II, 575 berechnet zu:

$$\mu_{FeK\alpha} = 638 \text{ cm}^{-1} \text{ (weiterhin } \mu_1 \text{ genannt)}$$

$$\mu_{CuK\alpha} = 1000 \text{ cm}^{-1} \text{ (weiterhin } \mu_0 \text{ genannt)}$$

Die Absorption ist so groß, daß nur die äußersten Schichten des Kristalls (größenordnungsmäßig 0,01 mm dick) merkbar zur Streuung beitragen. Man kann daher den Kristall als unendlich dick betrachten und die Effekte an den Ecken vernachlässigen, wie weiter unten gezeigt wird.

Fig. 3 zeigt wiederum einen Querschnitt des Kristalls senkrecht zu der Drehachse. Es sei *AB* ein Teil der Spur einer Oktaederebene, auf die der Primärstrahl *I*₀ unter dem Winkel α einfällt. In einer Schicht *dx*, *x* cm unter der Oberfläche, beträgt die Intensität des Primärbündels

$$I = I_0 e^{-\mu_0 x / \sin \alpha}$$

Von dieser gebe der Bruchteil σ_{inc} Anlaß zur Aussendung von inkohärenter *FeK*-Strahlung. Der Beitrag dieser Schicht zu dem unter einem Winkel β gegen *AB* ausgestrahlten Sekundärstrahl ist im Abstand *R*:

$$\frac{\sigma_{\text{inc}}}{R^2} I_0 \exp \left\{ - \left(\frac{\mu_0}{\sin \alpha} + \frac{\mu_1}{\sin \beta} \right) x \right\} dx.$$

Wir nehmen also an, daß σ_{inc} unabhängig von der Richtung ist. Die Strahlung wird auf dem zylindrischen Film beobachtet, also $R = \text{konst.}$

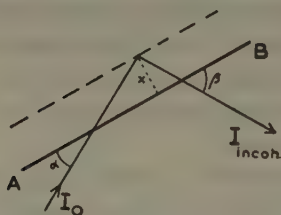


Fig. 3. Zur Berechnung der Absorption im Strahlengang bei einer unendlich ausgedehnt gedachten planparallelen Kristallplatte.

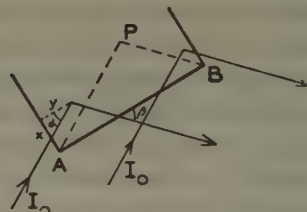


Fig. 4. Strahlengang an den Ecken des Kristalls.

stant.. Die Gesamtausstrahlung des Kristalls in der Richtung β wird dann proportional zu

$$\int_0^\infty e^{-\left(\frac{\mu_0}{\sin \alpha} + \frac{\mu_1}{\sin \beta}\right)x} dx = \frac{\sin \alpha \sin \beta}{\mu_1 \sin \alpha + \mu_0 \sin \beta}.$$

oder:

$$I_{\text{inc}}^{(1)} = C_1 \frac{\sin \alpha \sin \beta}{C_2 \sin \alpha + \sin \beta}, \quad (1)$$

wo

$$C_1 = \frac{\sigma_{\text{inc}} I_0}{R^2 \mu_0} \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{\mu_1}{\mu_0} = 0,638.$$

Korrektion für die Ecken (Fig. 4).

Bei A. Die von einem Bereich $dx dy$ ausgestrahlte Intensität beträgt:

$$\frac{\sigma_{\text{inc}} I_0}{R^2} e^{-\frac{\mu_0}{\cos \alpha} y - \frac{\mu_1}{\sin \beta} x} dx dy.$$

Die Integration erstreckt sich für y von 0 bis $\frac{x}{\tan \alpha}$ (größere y sind schon oben betrachtet), für x von 0 bis ∞ .

$$\begin{aligned} I_{\text{inc}}^{(2)} &= \frac{\sigma_{\text{inc}} I_0}{R^2} \int_0^\infty \int_0^{x/\tan \alpha} e^{-\frac{\mu_0}{\cos \alpha} y - \frac{\mu_1}{\sin \beta} x} dx dy \\ &= C_1 \frac{\cos \alpha \sin^2 \beta}{\mu_1 (C_2 \sin \alpha + \sin \beta)} = I_{\text{inc}}^{(1)} \cdot \frac{\sin \beta}{\mu_1 \tan \alpha}. \end{aligned} \quad (2)$$

In ähnlicher Weise findet man für die Korrektur bei der Ecke *B*

$$I_{\text{inc}}^{(3)} = I_{\text{inc}}^{(1)} \frac{\sin \alpha}{\mu_0 \tan \beta}. \quad (2')$$

Die Korrektur ist also wegen $\mu_1 = 638 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\mu_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$ völlig zu vernachlässigen, außer bei sehr kleinen Werten von α bzw. β . Dies rechtfertigt auch das Verfahren, daß bei der Ableitung von (1) über den ganzen Querschnitt statt über das Dreieck *APB* (Fig. 4) integriert wurde.

4. Experimentelles. Bei der experimentellen Prüfung der Beziehung (1) muß beachtet werden, daß auch Untergrundschwärzung entsteht durch die Comptonstrahlung und die von der Wärmebewegung hervorgerufene diffuse Streustrahlung. Tatsächlich wurde anfänglich keine gute Übereinstimmung gefunden zwischen berechneter und beobachteter Schwärzung; die Photometerkurve entlang einer Geraden senkrecht zur Nulllinie des Weissenberg-Diagrammes ($\alpha = \text{konstant}$, β variiert von $-\alpha$ bis $180 - \alpha$) zeigte zwar in der Tat von $\beta = 0$ an einen starken Anstieg der Intensität; dieser Anstieg war jedoch, insbesondere bei größerem β , steiler als nach (1). Wir vermuteten, daß diese Extra-Untergrundschwärzung der Hauptsache nach vom Kristallhalter (Glasstäbchen mit Fett) herrührte.

Messung bei konstantem α .

Wir führten darum folgenden Versuch aus: der Kristall wurde in einer Kammer mit dem Radius 4,94 cm während einer halben Stunde belichtet unter einem konstanten Einfallswinkel von ungefähr 45° gegen die Oktaederkanten $[110]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$; $[001]$ war parallel zur Kammerachse. Danach wurde der Kristall von dem Glasstäbchen entfernt und eine Blanco-Aufnahme vom Glasstäbchen und Fett gemacht.

Als Film wurde Ilfex blue base verwendet: dieser Film ist sehr hart, zeigt also bei schwachen Intensitäten deutliche Kontraste, und hat einen sehr geringen Entwicklungsschleier.

Die beiden Filmstreifen (Aufnahmen mit und ohne Kristall) wurden gleichzeitig entwickelt und mit einem Moll-Mikrophotometer¹⁾ photometriert. Da die Schwärzung des Untergrunds maximal 0,4 betrug, konnten die Kurven einfach logarithmisch umgezeichnet werden.

Fig. 5 zeigt das Ergebnis, sowohl für die linke als für die rechte Seite des Films. Die Kurven *A* geben die Untergrundschwärzung am Pyrit.

1) Typus B, geliefert von P. J. Kipp en Zonen, Delft, Holland.

Die Intensität der Blanco-Aufnahme (Kurven *B*) steigt tatsächlich bei größeren Streuwinkeln $\varphi = \alpha + \beta$ an. Merkwürdigerweise zeigt sich, daß bei kleinem φ die Schwärzung ohne Kristall größer ist als mit Kristall:

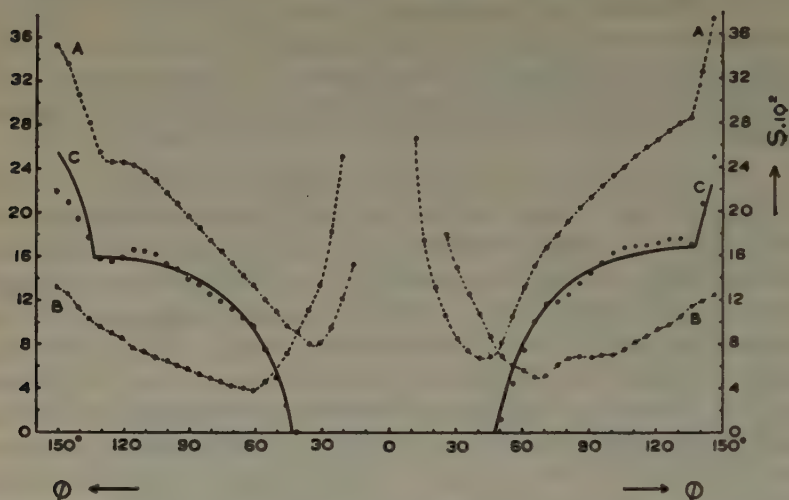


Fig. 5. Kurve A: Untergrundschwärzung S der Streuung an einem stillstehenden oktaedrischen Pyritkristall, als Funktion des Ablenkungswinkels φ . Kurve B: Streuung des Kristallhalters. Kurve C: Die Meßpunkte geben die Differenz zwischen den Kurven A und B an, die ausgezogene Linie die nach Gl. (1) berechnete Schwärzung.

da der Kristall mit seiner unteren Spitze in das Fett hineintauchte, hat man es hier wohl wieder mit einer Schattenwirkung zu tun; der Schatten wird bis etwa $\varphi = \alpha$ gehen, tatsächlich schneiden die Kurven A und B sich bei φ ungefähr $= 45^\circ$. Die Meßpunkte C geben die Differenz zwischen den Kurven A und B; die rechte Kurve steigt bei etwa 49° bzw. 137° stark an; ungefähr bei diesen Ablenkungswinkeln tritt die Sekundärstrahlung streifend aus den rechten bzw. linken Oktaederebenen heraus. Entsprechend findet man links einen Anstieg bei 41° bzw. 131° .

Da die Lage dieser Diskontinuitäten nicht sehr genau bestimmt ist, wurde zur Bestimmung des Wertes von α in folgender Weise vorgegangen. Die Kurven streben gegen $\varphi = 130^\circ$ einem asymptotischen Wert zu, der nach (1) $C_1 \frac{\sin \alpha}{C_2 \sin \alpha + 1}$ bzw. $C_1 \frac{\cos \alpha}{C_2 \cos \alpha + 1}$ beträgt.

Aus dem Verhältnis der beiden asymptotischen Werte bestimmt sich α zu $47\frac{1}{2}^\circ$. Mit diesem α wurden die theoretischen Kurven (gezogene Kurven C) für die beiden Seiten des Films berechnet, wobei die Konstante C_1 passend gewählt wurde.

In Anbetracht der ziemlich großen Fehler, insbesondere bei kleinen Werten von β , ist die Übereinstimmung gut.

Messungen bei konstantem Streuwinkel.

Um unabhängig vom Verlauf der Comptonstrahlung u. dgl. zu sein, führten wir Messungen bei konstantem Streuwinkel ($\alpha + \beta$) aus. Wir machten wiederum eine Weißenberg-Aufnahme, in welcher der Kristall während der Belichtung des letzten Zentimeters des Films wieder aus dem Behälter entfernt wurde, zwecks Erhaltung einer Blanko-Aufnahme. Der Film wurde entlang drei zur Nulllinie parallelen Geraden photometriert, entsprechend Streuwinkeln von 37° , 62° und 127° .

Da die jeweilige Lage des Kristalls hier aus der Lage der Interferenzmaxima genau bestimmt wird (α und β überall gegeben), enthält die Formel (1) nur eine Konstante, nämlich C_1 , deren Wert dem experimentellen Befund angepaßt werden kann. Diese Konstante wurde aus der experimentellen Kurve $\varphi = 37^\circ$ bestimmt und mit diesem Wert die Kurven für $\varphi = 62^\circ$ und 127° berechnet, in denen also keine frei verfügbare Konstante mehr vorkommt. Man sieht aus Fig. 6, in der die so berechneten Kurven zusammen mit den experimentellen aufgetragen sind, daß sowohl der Schwärzungsverlauf bei konstantem φ als auch dessen Änderung bei Variation von φ gut wiedergegeben wird; dabei beachte man, daß das Verhältnis der maximalen zur minimalen Schwärzung in den drei Kurven etwa 200 beträgt!

Auffällig ist der Verlauf des Untergrundes bei $\varphi = 127^\circ$; hier tragen in dem Azimutgebiet von 94° — 132° alle vier der Primärstrahlung zugewandten Oktaederebenen zur Schwärzung bei; durch diese Überlagerung (die sich rechnerisch durch Summation von zwei um 90° gegeneinander verschobenen Kurven $\frac{C_1 \sin \alpha \sin \beta}{C_2 \sin \alpha + \sin \beta}$ ergibt) entsteht ein neues Maximum, das ungefähr die gleiche Höhe hat wie dasjenige, das der einzelnen Seitenwand des Kristalls entspricht. Die experimentelle Kurve hat tatsächlich diesen Verlauf.

Schließlich wurde auch dieses Weißenberg-Diagramm bei zwei konstanten Werten des Einfallwinkels photometriert. Das Ergebnis deckt sich mit dem der Fig. 5.

5. Fehlerquellen. Von diesen mögen die nachfolgenden erwähnt werden:

a) Fehler des Photometrierens. Hier kommt insbesondere das beschränkte Auflösungsvermögen des Photometers in Betracht. Unser Moll-Photometer gestattet, zwei Punkte, die auf dem Film $1\frac{1}{3}$ mm voneinander entfernt sind, noch getrennt zu beobachten. Bei der Kammer mit dem Radius 4,94 cm (Versuche mit

stillstehendem Kristall) entspricht dies einer Ungenauigkeit im Ablenkungswinkel von $1\frac{3}{4}^\circ$; in unserer Weißenberg-Kammer stimmt eine Distanz von $1\frac{1}{2}$ mm in der Bestimmung sowohl des Azimuts wie auch des Ablenkungswinkels mit einem Fehler von 3° überein.

b) Konvergenz und endliche Breite des Primärbündels. Sie verursachen wie a) hauptsächlich eine Verwischung der Diskontinuitäten der Formel (1), die für ein paralleles Bündel abgeleitet wurde.

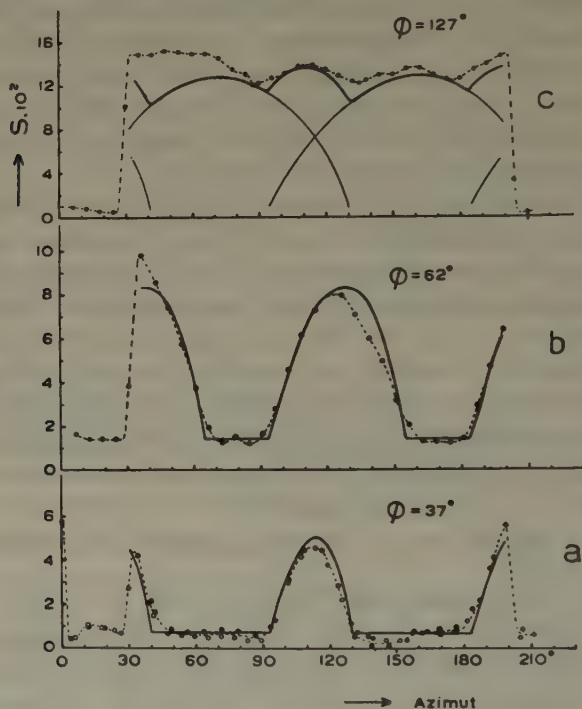


Fig. 6. Untergrundschwärzung bei konstantem Ablenkungswinkel φ als Funktion des Azimuts des Kristalls.

a) $\varphi = 37^\circ$ (zwei Meßreihen); b) $\varphi = 62^\circ$; c) $\varphi = 127^\circ$.

c) Auf Comptonstrahlung und Wärmestreustrahlung des Kristallhalters wurde korrigiert, dagegen wurden die des Kristalls selbst vernachlässigt. Auch diese Strahlung wird vom Kristall in ähnlicher Weise wie die Fluoreszenzstrahlung absorbiert; nur ist jetzt in Gl. (1) der Streukoeffizient σ nicht mehr vom Streuwinkel φ unabhängig!). Dieser Fehler wird sich nur bei großen Werten von φ fühlen lassen; er ist anscheinlich gering, wie aus den Fig. 5 und 6 hervorgeht (s. weiter unter f).

1) Überdies bedingt bei der Comptonstrahlung die Frequenzabhängigkeit von φ eine — allerdings geringe — Änderung des Absorptionskoeffizienten μ_1 bei steigendem φ .

d) Bei der Prüfung der Gl. (1) wurden sowohl Primärstrahlung wie Sekundärstrahlung als homogen betrachtet. Für die Primärstrahlung ist diese Vernachlässigung gering, da die inhomogene Strahlung durch das *Ni*-Filter weitgehend absorbiert wird. Größer ist der Fehler bei der Sekundärstrahlung: sie enthält etwa 17% $K\beta$ -Strahlung, während bei den Berechnungen der Absorptionskoeffizient der $K\alpha$ -Strahlung ($\mu_1 = 638 \text{ cm}^{-1}$) verwendet wurde. Da μ ungefähr proportional zu λ^3 ist, wird $\mu_{FeK\beta}$ ungefähr 0,75 $\mu_{FeK\alpha}$ sein.

Nach (1) ist der Zusammenhang zwischen der Intensität der Sekundärstrahlung und μ_1 gegeben durch den Faktor $\frac{I}{\mu_1 \sin \alpha + \mu_0 \sin \beta}$; höchstens — bei streifender Ausstrahlung, $\beta = 0$ — wird I_{inc} proportional zu μ_1^{-1} ; der Fehler ist dann $17 \left(\frac{4}{3} - 1 \right) = 6\%$ ¹⁾, bei steigendem β nimmt er, wegen $\mu_0 > \mu_1$, schnell ab. Auch bei $\beta = 0$ kommt dieser Fehler neben den unter a und b genannten wohl gar nicht in Betracht. Bei der Weissenberg-Aufnahme kommen noch einige Fehler hinzu:

e) Die Breite der Schichtlinienblende verursacht eine teilweise Überlagerung der Schattenbilder bei ein wenig verschiedenen Einfallswinkeln. Der Fehler ist von derselben Größenordnung wie der unter a genannte.

f) Der ziemlich unregelmäßige Verlauf der Schwärzung bei $\varphi = 127^\circ$ (Fig. 6c), insbesondere die höhere Intensität beim Azimut $30-70^\circ$, läßt vermuten, daß das zur Befestigung des Kristalls dienende Fett nicht ganz regelmäßig um den Kristall verteilt war; dies ergibt eine azimutabhängige Intensität der Compton- und Wärmestreustrahlung des Fettes, die sich besonders bei höheren Ablenkungswinkeln bemerkbar läßt.

6. Semi-quantitative Bestimmung des Absorptionsfaktors der Interferenzflecke aus der Untergrundschwärzung. In der zweiten eingangs genannten Arbeit wurde die Untergrundschwärzung als Maß für die Absorption im Strahlengang, auch für die Interferenzflecke verwendet. In diesem Fall (PBr_5) war es nämlich unmöglich, die Absorption in der üblichen Weise durch graphische Integration über die Strahlungswege in Rechnung zu setzen, da die sehr verwickelte Form des im Glasröhrchen eingeschmolzenen Kristalls nicht genau genug bestimmt werden konnte. Abgesehen von dem Unterschied der Absorptionskoeffizienten μ_1 der Sekundär- und μ_0 der Primärstrahlung, gibt jedoch die Untergrundschwärzung eben das Ergebnis einer solchen Integration über die Strahlungswege.

Annäherungsweise kann man also die Intensitäten der Interferenzflecke für die Absorption korrigieren, indem man sie einfach durch die Untergrundschwärzung zur Stelle des Flecks dividiert. Aus den Überlegungen unter 3. geht hervor, daß man dabei jedenfalls die richtige Größenordnung erreicht und in größeren Gebieten der Fehler nur gering ist:

1) Hierbei ist angenommen, daß die photographische Wirkung für $FeK\alpha$ - und $FeK\beta$ -Strahlung die gleiche ist. Vermutlich ist sie bei der härteren $K\beta$ -Strahlung jedoch etwas geringer, was den Fehler noch mehr herabsetzt.

Verläßt die Sekundärstrahlung den Kristall durch eine von der Primärstrahlung beschienene Begrenzungsebene (Dreieck APB in Fig. 1), so findet man für die Winkelabhängigkeit der kohärenten Streustrahlung

$$I_{\text{coh}} \sim \frac{\sin \alpha \sin \beta}{\mu_0 (\sin \alpha + \sin \beta)}$$

statt, wie in (1)

$$I_{\text{incoh}} \sim \frac{\sin \alpha \sin \beta}{\mu_1 \sin \alpha + \mu_0 \sin \beta}.$$

Bei streifendem Austritt (entlang PB , $\sin \beta = 0$) wird also ein Faktor $\mu_1/\mu_0 < 1$ vernachlässigt gegen 1 bei streifendem Einfall (PA , $\sin \alpha = 0$). Im größten Teil eines solchen Gebiets APB — nämlich dort, wo $\sin \alpha$ von derselben Größenordnung ist wie $\sin \beta$ — beträgt der vernachlässigte Faktor etwa $\frac{\mu_1 + \mu_0}{2 \mu_1}$; da der Faktor nur wenig winkelabhängig und die Korrektur nur relativ ist, ist der wirkliche Fehler im allgemeinen sehr klein.

Geht der Strahlungsweg »durch eine Ecke« (Fig. 4), so beträgt der vernachlässigte Faktor nach (2) im schlimmsten Fall $\frac{\mu_1^2}{\mu_0^2}$; in diesen Gebieten ist jedoch der Fehler, wegen der sehr geringen Untergrundschwärzung, ohnehin sehr groß.

Trotz dieser Schwierigkeiten hat sich die Korrektur beim PBr_5 als zuverlässig genug erwiesen: die aus zwei verschiedenen Fourier-Projektionen erhaltenen Parameter in der gemeinsamen Richtung stimmten sehr gut überein.

Tabelle I.

hkl	Oktaedrischer Kristall			Zylindrischer Kristall		
	I_{exp}	Untergrund- schwärzung	$I_{\text{exp}}^{\text{korr}}$	I_{exp}	Absorpt. Faktor für Zylinder	$I_{\text{exp}}^{\text{korr}}$
200	0,7	(0,005)	(14)	30	0,065	46
210	1,7	0,010	17	12	0,075	16
220	11,1	0,047	24	30	0,12	25
230	6,8	0,065	10 _s	20	0,20	10
610	7,0	0,12	6	32	0,65	5
620	8,5	0,13	6 _s	40	0,70	6
630	15,5	0,21	7 _s	60	0,80	7 _s

Zur Nachprüfung haben wir die Korrektur in der gleichen Weise (also ohne Korrektur für den Unterschied zwischen μ_1 und μ_0) bei einigen Interferenzen des hier betrachteten Pyritkristalls angewendet: es wurde also die Intensität (Spalte 2, Tabelle I) durch den jeweiligen Wert der Untergrundschwärzung (Spalte 3) geteilt. Das Ergebnis zeigt Spalte 4;

es soll verglichen werden mit den auf Absorption korrigierten Intensitäten eines zylindrisch abgedrehten Pyritkristalls. Die ausgewählten Interferenzen liegen in Gebieten von sehr verschiedener Untergrundschwärzung; trotzdem stimmen die korrigierten Werte im allgemeinen sehr gut mit denen der Spalte 7 überein. Nur bei (200) ist die korrigierte Intensität noch zu klein; diese Interferenz liegt ganz in einem Schattengebiet, wo der Fehler im Wert der Untergrundschwärzung sehr groß ist. Bei der Interferenz (210), die gerade am Rand eines Gebietes stärkerer Schwärzung liegt, ist die Übereinstimmung schon gut.

Das Korrektionsverfahren wird gute Dienste leisten können in Fällen, wo die üblichen Methoden (graphische Korrektion oder zylindrisches Abdrehen des Kristalls) versagen; also bei sehr zersetzlichen Kristallen, die immer in Glasröhrchen eingeschlossen werden müssen und die oft — wegen beginnender Zersetzung — eine höchst unregelmäßige Form haben. Womöglich wähle man dabei eine Wellenlänge der Primärstrahlung, die die Sekundärstrahlung beträchtlich anregt, um von Compton- und Wärmestreustrahlung weitgehend unabhängig zu sein.

Zusammenfassung.

Es werden eigentümliche Diskontinuitäten in der Untergrundschwärzung von Weißenberg-Diagrammen beschrieben. Der Effekt kommt vor, wenn der Kristall zu beträchtlicher Aussendung von Fluoreszenzstrahlung angeregt wird, und wird als Schattenbild des Kristalls in dieser Fluoreszenzstrahlung beschrieben. In einem einfachen Fall wird die Intensität berechnet und mit der gemessenen übereinstimmend gefunden.

Anschließend wird gezeigt, wie man aus dem Verlauf dieser Untergrundschwärzung die Interferenzflecke leicht für die Absorption korrigieren kann, auch wenn die Form des Kristalls unbekannt oder sehr unregelmäßig ist.

Amsterdam, Laboratorium voor algemeene en anorganische Chemie der Universiteit.

15. Dezember 1942.

Eingegangen am 7. Januar 1943.

Über die Kristallform, chemische Zusammensetzung und systematische Stellung des Barthit.

Von E. Fischer in Zwickau.

Kurz vor dem Weltkriege entdeckte Herr Dipl.-Ing. W. Barth auf dem Guchab-Ostberg im Otavagebirge (SW-Afrika) ein neues Mineral. M. Henglein und W. Meigen gaben (Zbl. Min. u. Geol. 1914 353ff.) eine erste Beschreibung. Sie bestimmten es auf Grund einer qualitativen und quantitativen Analyse als ein *Cu-Zn-Arsenat* von der Zusammensetzung $3 \text{ZnO} \cdot \text{CuO} \cdot 3 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, in dem etwas *As* durch *P* ersetzt ist. Hinsichtlich der Kristallform teilten sie nur mit, daß die bis 3 mm großen Kristalle flächenarm und wahrscheinlich monoklin seien.

Bei meiner Untersuchung standen mir drei Stufen dieses Minerals zur Verfügung. Zwei kleinere mit vereinzelt bis 1 mm großen Kristallen habe ich von Herrn Barth persönlich erhalten. Sie lieferten das Material für die goniometrischen Messungen und die chemischen Analysen. Eine dritte etwas größere Stufe mit zahlreichen dichtgestellten Kristallen, die Herr Barth vor einigen Jahren der mineralogischen Sammlung des hiesigen Kreismuseums geschenkt hat, konnte dort zum Vergleich herangezogen werden. Alle drei Stufen zeigen die kleinen grasgrünen Kristalle des Barthit aufgewachsen auf Quarzkristallen, die Klüfte und Drusenräume in einem rotbraunen bis braunvioletten Dolomit auskleiden.

Geht man von der Annahme aus, daß das Mineral monoklin ist, so muß man es wegen des Fehlens einer Symmetrieebene zur monoklin-sphenoidischen Klasse stellen. Bei der Berechnung der Kristallelemente ergab sich indes für den Winkel β der Wert $89^\circ 51'$. Dieser Betrag weicht zu wenig von 90° ab, als daß man daraufhin die Zugehörigkeit des Minerals zu jener Klasse mit Sicherheit behaupten könnte. Denn die Winkel, die der Berechnung zugrunde liegen, schwanken von Kristall zu Kristall innerhalb ziemlich weiter Schranken (Zahlenangaben weiter unten!). Da überdies die Gestalt der Kristalle zu beiden Seiten der *b*-Achse (bei monokliner Deutung, der *c*-Achse in der jetzigen Aufstellung) — von einer Drehung um diese Achse abgesehen — völlig dieselbe ist, muß der Barthit als rhombisch-bisphenoidisch bezeichnet werden.

Die kleinen Kristalle sind, wenn nicht verzerrt, entweder von prismatischem oder bisphenoidischem Habitus und werden von 16 bis 22 Flächen begrenzt (Fig. 1 und 2). Man beobachtet folgende Formen: das Vertikal-

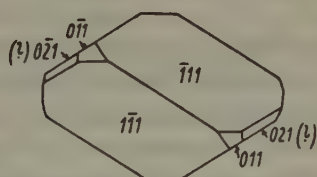
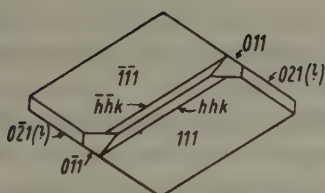
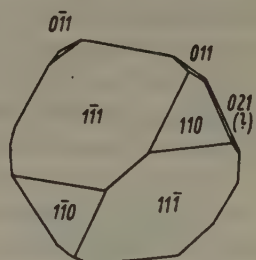
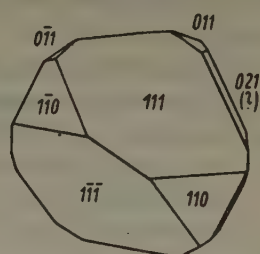
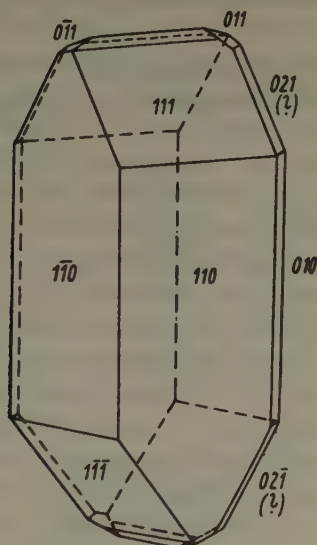


Fig. 1. Rechtsbarthit von prismatischem Habitus nebst Kopfbild.

Fig. 2. Rechts- und Linksbarthit von bisphenoidischem Habitus nebst Kopfbild.

prisma $\{110\}$, das Längsprisma $\{011\}$, eines der Sphenoiden $\{111\}$ oder $\{1\bar{1}1\}$ und vier schmale, die schärferen Kanten zwischen Vertikalprisma und Sphenoid abstumpfende Flächen (wahrscheinlich das Längsprisma $\{021\}$). An den säulenförmigen Kristallen tritt außerdem das seitliche Pinakoid $\{010\}$ auf. Hin und wieder findet man die Winkel zwischen den Bisphenoiden $\{111\}$ bzw. $\{1\bar{1}1\}$ durch ein weiteres Sphenoid $\{h\bar{h}k\}$ bzw. $\{h\bar{h}k\}$ zugescharft, wobei $k:h$ wenig größer als 1 ist. In einem einzigen Exemplar wurde ein Kristall von abweichendem Kopfbild beobachtet: an ihm sind

die beiden Bisphenoide $\{111\}$ und $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ im Gleichgewicht; dafür treten als neue Flächen das Bisphenoid $\{121\}$ und das Längsprisma $\{032\}$ auf (Fig. 3). (Nach Abschluß der Arbeit fand ich auf einer Stufe, die mir Herr Barth nachträglich vorlegte, noch einige weitere Kristalle der eben beschriebenen Art.)

Die nach der Theorie möglichen beiden enantiomorphen Formen, Rechts- und Linksbarthit, wurden in der Tat festgestellt; auch mehrere

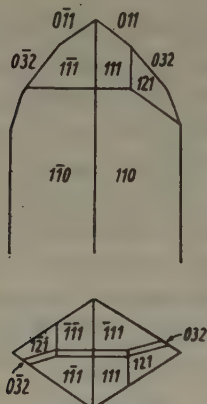


Fig. 3. Rechtsbarthit mit $\{121\}$ und $\{032\}$ (Aufriß und Kopfbild).

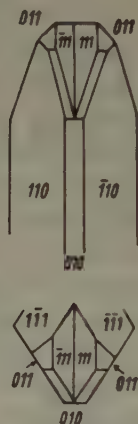


Fig. 4. Barthitzwilling (Seitenriß und Kopfbild).

Zwillingskristalle, in denen diese beiden Formen längs (100) verwachsen sind, konnten beobachtet werden (Abb. 4).

Die Kristalle zeigen auf dem Vertikalprisma Glasglanz, auf dem Längsprisma Diamantglanz. Alle anderen Flächen, insbesondere die Bisphenoide, sind rau und undurchsichtig und weisen nur in bestimmter Richtung zum einfallenden Licht einen matten Glanz auf. Er rührt von zahlreichen untereinander parallelen Subindividuen her, von denen diese Flächen besiedelt sind. Dies ist auch der Grund dafür, weshalb für manche Flächen geringerer Ausdehnung das zugehörige Flächenzeichen nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte.

Die Flächen des Vertikalprismas sind meist geknickt und geben dementsprechend mehrfache oder verschwommene Reflexe. An mehreren Einzelkristallen, bei denen zwei benachbarte Flächen dieses Prismas von ausreichender Beschaffenheit waren, wurden folgende Winkel gemessen: $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 65^\circ 23', 65^\circ 30', 65^\circ 42', 65^\circ 47', 65^\circ 47', 65^\circ 51', 65^\circ 55', 65^\circ 58', 66^\circ 23', 66^\circ 26'$. Aus ihnen ergibt sich, daß das Achsen-

verhältnis $a:b$ zwischen den Werten $0,642:1$ und $0,655:1$ um den Mittelwert $0,648:1$ schwankt.

Die Flächen des Längsprismas sind von besserer Beschaffenheit. Es wurden an 5 Kristallen folgende Winkel gemessen: $(011):(0\bar{1}1) = 78^\circ 54'$, $79^\circ 04'$, $79^\circ 34'$, $79^\circ 44'$, $80^\circ 11'$. Das Achsenverhältnis $b:c$ bewegt sich also zwischen $1:0,823$ und $1:0,842$ um den Mittelwert $1:0,832$.

Die auf Grund des Achsenverhältnisses $a:b:c = 0,65:1:0,83$ berechneten Winkel zwischen den rauhen Flächen, insbesondere den Spheonoiden, stimmen, soweit sich das durch bloße Schätzung unter der Bino­kularlupe feststellen läßt, gut mit den tatsächlichen überein.

Hinsichtlich der von Henglein und Meigen erwähnten grasgrünen Farbe sei bemerkt, daß sich diese vorzugsweise auf den rauhen Flächen zeigt und im übrigen nur einer $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$ mm mächtigen äußeren Zone zukommt; im Inneren ist das Mineral völlig farblos und durchsichtig. Es lag darum die Vermutung nahe, daß auch der Cu -Gehalt auf jene grüne Zone beschränkt ist. Die chemische Untersuchung bestätigte dies: in einer Lösung von $0,2$ mg sorgfältig ausgelesenem farblosem Mineralpulver ließ sich mit $K_4Fe(CN)_6$ bei Gegenwart von Essigsäure kein Cu nachweisen; demgegenüber gab eine Lösung von weniger als $0,04$ mg grüner Substanz, auf dieselbe Weise geprüft, eine sehr deutliche Cu -Reaktion. Das von Henglein und Meigen gefundene und in die Formel aufgenommene Cu ist also kein wesentlicher Bestandteil des Barthit.

Dagegen enthält das Mineral, wie eine mit wenig mg ausgeführte qualitative Analyse ergab, beträchtliche Mengen von Ca , und zwar ist der Anteil des Ca im farblosen Kern annähernd derselbe wie in der grünen Außenzone. Unser Mineral ist also auf Grund der qualitativen Analyse als ein zonar gebautes Ca - Zn -Arsenat zu bezeichnen, in dem in einer äußeren Zone das Zn ganz oder teilweise durch Cu ersetzt ist.

Da für eine Gewichtsanalyse nicht genügend Material zur Verfügung stand, wurde zur Bestimmung der wichtigsten Bestandteile maßanalytisch vorgegangen. Aus einer Lösung, die $6,62$ mg Substanz enthielt, wurden As , Cu und Zn als Sulfide gefällt, das letzte Filtrat zur Trockne gedampft und der Rückstand nach Abrauchen der NH_4 -Salze mit wenig verd. HCl aufgenommen. In dieser Lösung wurde das Ca auf bekannte Weise (Fällen als Oxalat, Lösen des Niederschlages in H_2SO_4 und Titration der Oxalsäure mit $KMnO_4$) bestimmt. Zur Ermittlung des As -Gehaltes wurde aus einer Lösung von $26,0$ mg Substanz das Cu abgetrennt, die Restlösung mit KJ und HCl versetzt und das abgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ titriert (vgl. K. Böttger und W. Böttger, Z. anal. Chem. 1927 97ff.). Es ergab sich, daß der Barthit — farbloser Kern und grüne Außenzone im

natürlichen Verhältnis — 22,5% CaO und 43,2% As_2O_5 enthält. Das entspricht mit guter Annäherung der Formel $\text{Ca}(\text{Zn}, \text{Cu})(\text{OH})\text{AsO}_4$, welche — wenn man als mittleres Atomgewicht für Zn und Cu 64,5 ansetzt — 21,5% CaO und 44,2% As_2O_5 erfordert. Auch die von Henglein und Meigen gefundenen Werte für H_2O (3,2%) und $\text{ZnO} + \text{CuO}$ (23,3% + 8,5% = 31,8%) stimmen mit denjenigen dieser Formel (3,4% bzw. 30,9%) überein. Dagegen weicht der von Henglein und Meigen angegebene und ihrer Barthitformel entsprechende Gehalt an As_2O_5 (64,0 bzw. 65,7%) stark von dem tatsächlich vorhandenen ab: er ist gleich der Summe der von mir ermittelten Gehalte an CaO und As_2O_5 .

Nach dem Gesamtergebnis der kristallographischen und chemischen Untersuchung ist der Barthit mit dem etwa 20 Jahre später entdeckten und beschriebenen Austinit (Lloyd W. Staples, Amer. Mineralogist 20 1935, 112) identisch: er kann aufgefaßt werden als eine Zonarverwachsung von Austinit und Higginsit bzw. Staszizit und gehört somit zur Descloizitgruppe. Austinit und Barthit stimmen in der Kristallklasse, dem Achsenverhältnis und der chemischen Zusammensetzung überein. Die geringfügige Abweichung im Achsenverhältnis ($a:b:c = 0,657:1:0,832$ beim Austinit gegenüber $0,648:1:0,832$ beim Barthit) erklärt sich zwanglos aus der Änderung der Zusammensetzung von innen nach außen. Die vorhandenen Unterschiede in Habitus, Tracht und Farbe sind demgegenüber belanglos: Barthit zeigt neben prismatischen Kristallen auch solche von bisphenoidischem Typus; am Barthit wurden außer allen am Austinit bekannten Flächen auch einige neue Formen beobachtet; Barthit weist infolge einer Änderung in der Zusammensetzung der Lösung äußerlich grüne Farbe auf.

Herrn Dipl.-Ing. W. Barth spreche ich auch an dieser Stelle für die Überlassung des Materials meinen verbindlichsten Dank aus. Die für die goniometrischen Messungen verwendeten Kristalle werde ich dem Institut für Mineralogie an der Universität Leipzig übereignen.

Eingegangen am 13. Januar 1943.

Strukturuntersuchungen an Tephroit Mn_2SiO_4 , Glaukochroit $(Mn, Ca)_2SiO_4$ und Willemitt Zn_2SiO_4 von Franklin Furnace¹⁾.

Von H. O'Daniel und L. Tschetschwili, Berlin-Dahlem.

Bereits in einer früheren Arbeit²⁾, in der uns der Nachweis gelungen war, daß $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ dem $S1_2$ -Typ zuzuordnen ist, konnten wir darauf hinweisen, daß ein Vergleich der sehr ähnlichen Pulveraufnahmen von $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ und von Tephroit Mn_2SiO_4 die Annahme nahelegte, Tephroit ebenfalls als zum $S1_2$ -Typ gehörig zu bezeichnen. Auch die Morphologie des Tephroit verweist dieses Mineral schon lange in die Olivengruppe. Schließlich deuteten die über das System $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Mn}_2\text{SiO}_4$ veröffentlichten Arbeiten³⁾ darauf hin, daß die beiden Komponenten eine lücken-

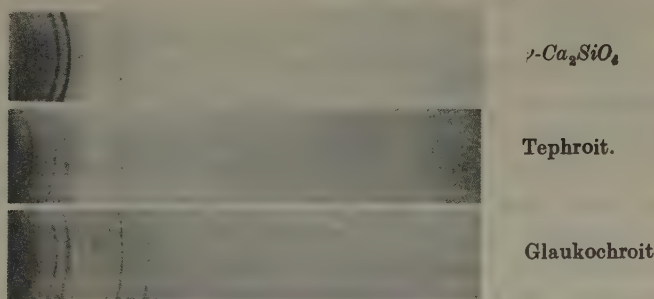


Fig. 1. Pulveraufnahmen $\text{Cu}_{K\alpha}$. Kameradurchmesser 57,3 mm.

lose isomorphe Mischungsreihe miteinander bilden; denn da $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ unterdessen von uns als rhombisch bewiesen wurde, war die Auffassung einer Isodimorphie (nach Kallenberg) für diese Reihe fallen zu lassen.

Unser erster Versuch, das Pulverdiagramm von Tephroit mit Hilfe des ähnlichen $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Diagramms zu indizieren (Fig. 1), befriedigte nicht

1) Vorgetragen auf dem Mineralogentreffen in Berlin am 27. Januar 1943.

2) H. O'Daniel und L. Tschetschwili, Z. Kristallogr. (A) **104** (1942) 124—141.

3) St. Kallenberg, Z. anorg. allg. Chem. **88** (1914) 355—363; L. Tokody, Z. anorg. allg. Chem. **169** (1928) 51—56; W. L. C. Greer, Amer. Mineralogist **17** (1932) 135—142.

voll, da gewisse Unsicherheiten bei der Indizierung einzelner Linien verblieben. Wir haben uns deshalb bemüht, aus dem Stück von Franklin Furnace, das uns dankenswerterweise von Herrn Prof. Dr. P. Ramdohr aus dem Museum für Naturkunde in Berlin zur Verfügung gestellt wurde, einen Einkristallsplitter zu isolieren. Die Drehkristalldiagramme um die drei kristallographischen Hauptachsen ergaben aus der Vermessung der Schichtlinienabstände:

$$a = 4,86_{\pm 4}; b = 10,62 \pm 0,01; c = 6,22_{\pm 1};$$

$$a:b:c = 0,4578:1:0,5858.$$

$Z = 3,94 = \text{rd. } 4$ (mit spez. Gewicht 4,113 nach E. S. Larsen und H. Berman¹⁾). Mol. Vol. = 80,3.

Die Indizierung sowohl der Pulveraufnahme, wie auch der Äquatorreflexe der Drehaufnahmen bewies durch die Erfüllung der Auslöschungsbedingungen das Vorliegen der Raumgruppe D_{2h}^{16} (Tab. I); wir durften hier darauf verzichten, außerdem noch die Schichtlinien zu indizieren, da schon die Pulveraufnahme zeigte, daß die (hkl) -Interferenzen keine gesetzmäßigen Auslöschungen aufweisen. Tephroit gehört also, wie erwartet, zum $S1_2$ -Typ.

Natürlich interessierte in diesem Zusammenhang nun auch die strukturelle Stellung des Glaukochroit. Dieses Mineral, das bisher nur von Franklin Furnace bekannt geworden ist²⁾, wurde als eine Verbindung $MnCaSiO_4$ aufgefaßt, obwohl die in der Literatur angegebenen Analysen nicht voll dem Verhältnis $Mn:Ca = 1:1$ entsprechen. Auch Kallenberg sieht sich auf Grund der thermischen Analyse gezwungen, das Produkt der Mischung 50% $Mn_2SiO_4 + 50\% Ca_2SiO_4$ nicht als eine Verbindung, sondern als ein Glied der isomorphen Mischungsreihe aufzufassen. Das Ergebnis unserer Röntgenuntersuchung spricht ebenfalls für die letztere Auffassung, wie überhaupt das Auftreten eines Doppelsalzes in der Mischungsreihe zwischen zwei Endgliedern mit der gleichen Symmetrie nicht wahrscheinlich ist.

Glaukochroit wurde uns dankenswerterweise von Herrn Prof. Dr. E. Rimann vom Staatlichen Museum für Mineralogie und Geologie in Dresden, Zwinger (Inv. Nr. 23849), zur Verfügung gestellt. Die Auswahl eines geeigneten Kristalls von Glaukochroit zur Röntgenuntersuchung ge-

1) The microscopic Determination of the nonopaque Minerals, Geolog. Survey Bulletin 848 (1934) 199—200.

2) S. L. Penfield und C. H. Warren, Z. Kristallogr. 82 (1900) 231—234; Ch. Palache, Amer. Mineralogist 13 (1928) 297—307; siehe C. Hintze, Handb. d. Min., Ergänz.-Bd. 8. 193—194.

Tabelle I¹⁾.

Tephroit Mn_2SiO_4				Glaukochroit $(Mn, Ca)_2SiO_4$			
ϑ	Int.	$\sin^2 \vartheta$	hkl	ϑ	Int.	$\sin^2 \vartheta$	hkl
18° 30,8'	m.	0,10081	200	18° 12,8'	m. s. st.	0,09768	200
39° 15,8'	st.	0,40054	400	38° 42'	s. s. st.	0,39093	400
—	—	—	—	7° 57,8'	s. st.	0,01919	020
16° 52,5'	s.	0,08427	040	16° 0,8'	s. s. st.	0,07609	040, 022
25° 45'	s. st.	0,18875	060	24° 38,3'	s. st.	0,17380	060, 240
—	—	—	—	33° 27,8'	m.	0,30403	080
—	—	—	—	43° 46,8'	m.	0,47870	0 10 0
14° 26,3'	m.	0,06216	002	13° 44,3'	st.	0,05639	002
29° 43,5'	s. st.	0,24586	004	28° 22,5'	s. s. st.	0,22586	004
47° 55,5'	m. s.	0,55096	006	45° 22,5'	s. s.	0,50654	006
—	—	—	—	9° 50,3'	m. s.	0,02919	110
12° 43,5'	s.	0,04852	120	12° 1,3'	m. s.	0,04337	120
15° 44,5'	st.	0,07361	130	15° 0,8'	s. s. st.	0,06710	130
19° 10,5'	m. s.	0,10788	210	—	—	—	—
19° 42'	s.	0,11363	140	18° 33,8'	m. st.	0,10134	140
—	—	—	—	20°	s. s. s.	0,11698	220
—	—	—	—	22° 16,5'	m.	0,14368	150
—	—	—	—	26° 17,3'	s.	0,19614	160
28° 51'	m.	0,23282	250	—	—	—	—
—	—	—	—	28° 15'	m. st.	0,22403	310
29° 55,5'	s.	0,24886	320	29° 12,8'	m. s.	0,23819	320
—	—	—	—	30° 30'	st.	0,25736	170
31° 42'	m.	0,27612	330	30° 48,8'	m.	0,26214	330
32° 24'	m.	0,28777	260	—	—	—	—
34° 1,5'	s.	0,31311	340	32° 56,3'	m.	0,29564	340
—	—	—	—	35° 36'	s. s. s.	0,33886	350
—	—	—	—	38° 38,3'	m. st.	0,38987	360
41° 40,5'	s.	0,44210	280, 430	39° 19,5'	m. s.	0,40160	280
—	—	—	—	42° 18'	m.	0,45294	370
44° 16,5'	m. st.	0,48734	440	43° 6'	m.	0,46685	440
46° 51'	s.	0,53226	450	45° 31,5'	m. s.	0,50917	450
48° 48'	s.	0,56614	380	46° 25,5'	m. s.	0,52486	380
50° 16,5'	s. s.	0,59156	460	48° 34,5'	s.	0,56224	460
52° 34,5'	m.	0,63067	510	—	—	—	—
55° 9'	m.	0,67347	530	—	—	—	—
18° 30,8'	s. s.	0,10081	041	17° 35,3'	m. st.	0,09130	041
—	—	—	—	21° 25,5'	s.	0,13343	042
27° 3'	m. s.	0,20681	061	25° 35,3'	s. st.	0,18653	061
—	—	—	—	26° 50,3'	m. st.	0,20382	043
30° 7,5'	m. s.	0,25189	062	28° 43,5'	s. st.	0,23091	062
31° 9'	m. s.	0,26758	024	29° 40,5'	m.	0,24514	024

1) Aus der Vermessung der Äquatorreflexe der Drehaufnahmen.

(Fortsetzung Tabelle I.)

Tephroit Mn_2SiO_4				Glaukochroit $(Mn, Ca)_2SiO_4$			
ϑ	Int.	$\sin^2 \vartheta$	hkl	ϑ	Int.	$\sin^2 \vartheta$	hkl
35° 9'	m. s.	0,33 145	044	33° 27,8'	m.	0,30 403	044
—	—	—	—	37° 3'	st.	0,36 303	082
39° 30'	m.	0,40 459	025	37° 36,8'	m. s.	0,37 250	025
—	—	—	—	39° 15'	s. s. s.	0,40 030	064
43° 10,5'	m. s.	0,46 817	045	—	—	—	—
—	—	—	—	41° 4,5'	m. s.	0,43 172	083
—	—	—	—	44° 34,8'	st.	0,49 266	0 10 1
49° 10,5'	st.	0,57 261	026	46° 35,3'	m. st.	0,52 770	026
52° 52,5'	m.	0,63 574	046	49° 54'	s. s.	0,58 510	046
—	—	—	—	51° 3'	m. st.	0,60 480	0 10 3
59° 22,5'	st.	0,74 048	066	—	—	—	—
—	—	—	—	11° 19,5'	m. st.	0,03 856	101
—	—	—	—	22° 52,5'	s. s.	0,15 111	103
—	—	—	—	28° 54,8'	s. s.	0,23 374	301
36°	m.	0,34 549	204	34° 39'	m.	0,32 326	204
37° 7,5'	s. s. s.	0,36 430	303	36° 8,3'	s. s.	0,34 778	303
—	—	—	—	37° 49,5'	s. s.	0,37 608	105
—	—	—	—	41° 55,5'	s.	0,44 644	402
53° 29,3'	m. st.	0,64 599	404	51° 42'	st.	0,61 590	404

staltete sich hier sehr schwierig, da engverwachsen mit diesem Material eine vielseitige Paragenese verschiedenster Mineralien an dem Stück auftritt.

Eine Pulveraufnahme des an diesem Stück mit Glaukochroit bezeichneten, lichtgrünen Materials (bez. R. Koechlin, Wien), die ein grundsätzlich anderes Bild zeigte als die von $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ oder von Tephroit, ließ sich nicht mit Hilfe der weiter unten angegebenen Mittelwerte der beiden Reinsubstanzen indizieren. Drehkristallaufnahmen eines Splitters, der bei der optischen Prüfung parallele Auslöschung zu einer unter dem Mikroskop festzustellenden Streifung zeigte und danach röntgenographisch justiert wurde, ergaben um drei aufeinander senkrechte Richtungen folgende Werte:

$$9,32_{0\pm 2}; 13,92 \pm 0,03; 24,04 \pm 0,02.$$

(Später wurde der Wert 13,92 aus der Indizierung der Äquatorreflexe der Aufnahme um die 9,32-Richtung präzisiert (Tab. II). Das spez. Gewicht lag über 3,85. Eine qualitative Analyse zeigte neben *Mn* viel *Zn*. Das Material erwies sich also als Willemite, wie auch der Vergleich von Pulveraufnahmen dann eindeutig ergab, mit $a = 13,92$; $a\sqrt{3} = 24,04$; $c = 9,32$ in orthohexagonaler Aufstellung; daraus errechnet sich $a_{Rh} = 8,61_6$; $\alpha = 107^\circ 31'$, in sehr guter Übereinstimmung mit den von W. Zachariasen¹⁾

1) W. Zachariasen, Norsk geol. Tidskr. 9 (1926) 65—73, bzw. Struktur-

Tabelle II.

θ	Int.	$\sin^2 \theta$	hkl
6° 21'	m. st.	0,01223	11,0
11° 1,5'	m. st.	0,03657	30,0
12° 44,5'	s. st.	0,04865	22,0
17° 2,3'	s. st.	0,08585	41,0
22° 33'	m.	0,14706	60,0
23° 28,5'	m.	0,15869	52,0
28° 51'	st.	0,23282	71,0
30° 25,5'	st.	0,25645	63,0
33° 33'	m. st.	0,30544	55,0
35° 9'	m. st.	0,33145	90,0
35° 51,8'	m. s.	0,34320	82,0
37° 55,5'	m. s.	0,37776	74,0
42° 15,8'	m. st.	0,45230	10 1.0
43° 43,5'	m. s.	0,47777	93,0
46° 27'	m. s.	0,52530	85,0
49° 58,5'	m.	0,58640	12 0.0
50° 42'	m.	0,59883	77,0,11 2.0
52° 52,5'	st.	0,63574	10 4.0
56° 34,5'	st.	0,69657	96,0

gegebenen Werten. Eine qualitative spektroskopische Analyse zeigte neben Zn wenig Mn und Spuren Mg . Im UV -Licht zeigt das Material die bekannte starke Fluoreszenz.

Ein nach diesem ersten Versuch isolierter Kristall von etwa 1 mm Kantenlänge wies u. d. M. ein gestreiftes Prisma mit 90°-Prismenwinkel und einer Auslöschungsschiefe zur Prismenkante von ungefähr 7° auf. Eine Drehaufnahme um diese Kante ergab eine Identitätsperiode von 7,48 Å. Dem Glanze nach muß das Material als ein Pb -Salz angesprochen werden, wie überhaupt die ganze Stufe ihrem Gewicht nach neben dichtem Nasonit noch viel Pb -Silikat enthalten muß. Doch war es bisher nicht möglich, den Kristall zu identifizieren, da eine chemische Analyse bei der geringen Materialmenge nicht angängig ist. Auch zu den übrigen in Franklin Furnace vorkommenden und in ihrer Struktur bekannten Mineralien paßt dieser Identitätswert nicht. Keinesfalls konnte der Kristall als Glaukochroit angesprochen werden.

Erst die dritte Auswahl von einigen winzigen wasserklaren und farblosen Kriställchen eines Hohlraumes ergab mehr zufällig den gesuchten Glaukochroit. Die Drehkristallaufnahmen zeigten:

$$a = 4,91 \pm 0,01; b = 11,12 \pm 0,01; c = 6,49 \pm 0,01;$$

$$[110] = 12,20 \pm 0,01; a : b : c = 0,4416 : 1 : 0,5836;$$

gegenüber den theoretisch auf Grund einer Mittelung zwischen Mn_2SiO_4 und $\gamma\text{-Ca}_2SiO_4$ ermittelten Werten von 4,96; 10,95 und 6,50. Der a -Wert

ist also in Wirklichkeit wenig kleiner, der b -Wert größer, als es der Theorie entsprechen würde. Die Auslöschungsgesetze von D_{24}^{16} sind auch hier erfüllt (Tab. I). Zur Feststellung von Z mußte das spez. Gewicht des untersuchten Kriställchens in Clericilösung bestimmt werden, da die der Literatur zu entnehmende Zahl 3,407 (Penfield-Warren) keinen guten Wert für Z ergab. Wir bestimmten D mit 3,487. Hiermit wird $Z = 3,98 \approx \text{rd. } 4$. Hier darf auch die augenfällige Ähnlichkeit der Pulverdiagramme (ebenfalls des untersuchten Kristalls, siehe Fig. 1) die weitgehende Übereinstimmung des strukturellen Baues der Substanzen beweisen. Also ist auch Glaukochroit in den $S1_2$ -Typ einzureihen. Die Abweichungen von der Theorie aber sowohl in den Gitterkonstanten, wie in den spez. Gewichten (theor. Mittel $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 2,97 — synth. Mn_2SiO_4 4,09:3,53), wie die starken Unterschiede in den einzelnen Gewichtsbestimmungen zwingen zusätzlich zu der Annahme, daß es sich bei Glaukochroit nicht streng um das Verhältnis $\text{Mn}:\text{Ca} = 1:1$ handelt, sondern daß Abweichungen davon vorliegen. Dies und das früher schon Gesagte, sowie die allgemeinen kristallchemischen Einsichten lassen also den Glaukochroit als Glied der isomorphen Mischungsreihe Mn_2SiO_4 — $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ mit starker Annäherung an das Verhältnis 1:1, ausgedrückt durch die Schreibweise $(\text{Mn}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4$ auffassen, und nicht als Doppelsalz MnCaSiO_4 .

Berlin-Dahlem, den 25. Februar 1943.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Eingegangen am 2. März 1943.

Eine kubische Eismodifikation.

Von Hans König, Göttingen.

1. Einleitung und Problemstellung	279
2. Herstellung und Untersuchung der kubischen Eismodifikation	280
3. Dichte des kubischen Eises	282
4. Vergleich mit früheren Arbeiten. Umwandlung von Cristobalit- in Tridymiteis	283
5. Umdeutung eines Beugungsbildes von »Kampfer«	285
6. Zusammenfassung	286

1. Einleitung und Problemstellung.

Eis kristallisiert hauptsächlich im C10-Typ¹⁾ (β -Tridymit), wenn man von weniger häufig auftretenden Kristallarten absieht. Diese hexagonale Modifikation wird erhalten, wenn sich das Eis bei Temperaturen um 0° C herum bildet. Kühlt man dieses Eis auf tiefere Temperaturen ab, so bleibt seine Kristallform erhalten²⁾, kondensiert man aber Wasserdampf von vornherein bei tieferen Temperaturen, so scheint sich eine andere Eisart zu bilden. Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen an bei tiefen Temperaturen entstandenen Eiskristallen sind von Burton und Oliver³⁾ und von Mc Farlan⁴⁾ durchgeführt worden. Mc Farlan macht Pulveraufnahmen von »Eis III« bei —155° C und höheren Drucken, die Indizierung seiner Diagramme führt auf eine innen-zentriert rhombische Zelle. Burton und Oliver erhielten bei Bildungstemperaturen, die höher als —80° C lagen, die bekannte hexagonale Struktur⁵⁾. Entstand das Eis bei tieferen Temperaturen als —80° C, so waren die Interferenzen weniger gut ausgebildet: je niedriger die Bildungstemperatur des Eises

1) D. M. Dennison, *Physic. Rev.* **17** (1921) 20; W. H. Bragg, *Proc. physio. Soc. London* **84** (1922) 98; W. H. Barnes, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **125** (1929) 670; H. D. Megaw, *Nature* **134** (1934) 900; E. F. Burton und W. F. Oliver, *Nature* **135** (1935) 505; *Proc. Roy. Soc. London (A)* **153** (1936) 166.

2) Vgl. z. B. W. H. Barnes, a. a. O. und D. M. Dennison, a. a. O.

3) E. F. Burton und W. F. Oliver, a. a. O.

4) R. L. Mc Farlan, *J. chem. Physics* **4** (1936) 253; *Physic. Rev.* **49** (1936) 644.

5) In der Arbeit von Burton und Oliver in *Proc. Roy. Soc.* befinden sich leider einige Druckfehler: S. 169 muß heißen $a = 4,52$ statt 4,46; (001)2 statt 001; S. 170 (001)2 statt 001 und (001)6 statt (001)3.

war, desto breiter wurden die Interferenzlinien. Bei -115°C dargestellt, zeigte das Diagramm nur noch zwei verwaschene Linien.

Die hexagonale Kristallart des Eises ist dem β -Tridymit des SiO_2 analog. Diese große Ähnlichkeit mit dem Quarz haben Bernal und Fowler¹⁾ selbst noch im geschmolzenen Zustand festgestellt: sie erhalten an Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine quarzähnliche, und bei Temperaturen $< 4^{\circ}\text{C}$ eine tridymitähnliche Anordnung, die relativ selten auftritt. Nun kennt man von SiO_2 außer den beiden genannten Strukturen noch eine kubische Modifikation, den β -Cristobalit (C9-Typ). Geht vielleicht die Analogie zwischen Quarz und Eis soweit, daß auch H_2O in einer bislang noch nicht bekannten kubischen Form vorkommt?

2. Herstellung und Untersuchung der kubischen Eismodifikation.

In einer Elektronenbeugungsapparatur (Vakuum etwa 10^{-4} mm Hg) wird Wasserdampf²⁾ auf einer mit flüssiger Luft gekühlten Kollodiumhaut kondensiert. Um die Kondensation von Fremdstoffen (Fett, Kohlenwasserstoffe usw.) zu verhindern, ist die Folie mit einer Schutzkammer³⁾ umgeben, deren Wände kälter sind als die Folie selbst. Wählt man die Temperatur der Kollodiumhaut zwischen -70°C und -160°C ⁴⁾, so bildet sich eine dünne Eisschicht aus, die mit einem parallelen Elektronenstrahlbüschel durchstrahlt, das Beugungsbild der Fig. 1 liefert. Die Indizierung dieses Diagramms ist in beistehender Tabelle durchgeführt, die Beugungsringe sind eindeutig einem Gitter vom Diamanttyp zuzuschreiben: Die Millerschen Indizes der reflektierenden Netzebenen sind entweder sämtlich ungerade oder ihre Summen durch 4 teilbar.

Aus der Anordnung der Interferenzringe und ihren in Spalte 2 angegebenen Intensitäten ist zu schließen, daß die O-Atome des Eises in

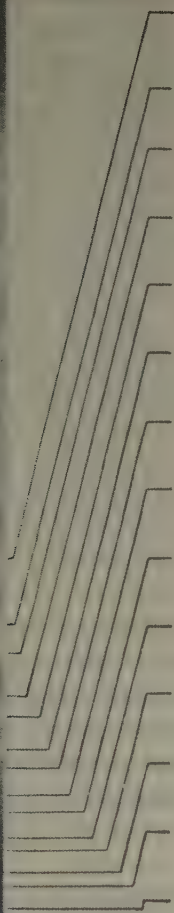
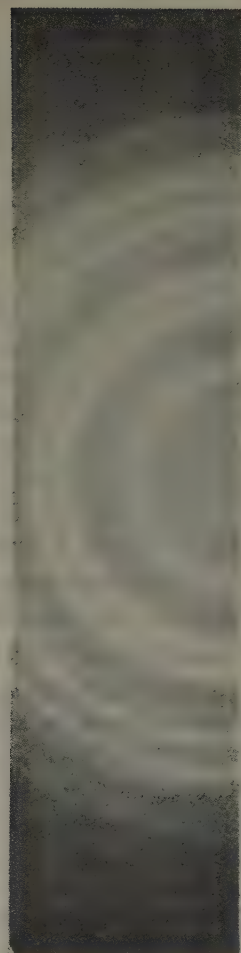
1) J. D. Bernal und R. H. Fowler, J. chem. Physics 1 (1933) 515; Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 1049.

2) Wasserdampf ist in jeder Vakuumapparatur für diesen Zweck reichlich vorhanden. Auch wenn sich mit flüssiger Luft beschickte Kühlfallen in der Apparatur befinden, liefern die Wände der Apparatur genügend Wassermoleküle, um eine dünne Eisschicht auf der Kollodiumhaut zu erzeugen.

3) Eine ausführliche Versuchsanordnung siehe bei H. König, Nachr. Akad. Wiss. in Göttingen, Math.-Phys. Kl. S. 1. 1942.

4) Bei Temperaturen $> -70^{\circ}\text{C}$ kondensiert sich kein Wasserdampf auf der Kollodiumhaut. Bereits bei tieferer Temperatur entstandenes Eis verdampft wieder; bei dieser Temperatur wird offenbar der Wasserdampfdruck so hoch, daß die Diffusionspumpe die »Wasserhaut« abpumpt. Bei Temperaturen $< -160^{\circ}\text{C}$ erhält man sehr feinkristallines Eis und sehr breite Interferenzringe, wie im Abschnitt 4 gezeigt werden wird.

einem Diamantgitter angeordnet sind. Nimmt man an, daß die O -Atome von vier H -Atomen ¹⁾ tetraedrisch umgeben sind, so liegt ein völliges



$h\ k\ l$	Intensität geschätzt	d ÅE
111	s. stark	3,67
220	stark	2,25
311	mittel	1,92
400	schwach	1,59
331	mittel	1,46
422	mittel	1,30
{ 333 511	schwach	1,22
440	schwach	1,12
531	mittel	1,07
620	s. schwach	1,00
533	s. schwach	0,97
444	s. s. schw.	0,92
{ 551 711	s. schwach	0,89
642	schwach	0,85

Fig. 1. Elektronenbeugungsaufnahme und Indizierung der kubischen Eismodifikation.

1) Die Lage der H -Atome kann aus der Elektronenbeugungsaufnahme nicht ermittelt werden.

Analogon zur β -Cristobalitstruktur des Quarzes vor. Sowohl beim »Tridymiteis« als auch beim »Cristobaliteis« dürfte ein Sauerstoffatom von vier Wasserstoffatomen in Form eines Tetraeders umgeben sein; diese Tetraeder rücken entweder zu hexagonaler (C 10-Typ) oder zu kubischer (C 9-Typ) Symmetrie zusammen.

Die Gitterkonstante der neuen Eismodifikation bei etwa -100°C wurde aus mehreren Elektronenbeugungsaufnahmen zu

$$a = 6,36 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

bestimmt. Die Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 65 kV bei etwa 0,1 mA Elektronenstromstärke gemacht. Die Spannung wurde aus der Größe des Stromes bestimmt, der parallel zum Elektronenstrom über einen Ohmschen Widerstand zur Erde abfloß. Die Spannungsanzeige wurde mit Spannungen geeicht, die aus Debye-Scherrer-Aufnahmen an aufgedampften Silberschichten ermittelt wurden. In zwei Fällen wurde auch etwas Zink¹⁾ auf die Eisschicht gedampft, so daß man außer dem Eisdiagramm das zur Eichung dienende Zinkdiagramm auf ein und derselben Platte hatte. Der Wert der Gitterkonstanten wurde dann unter Benutzung der 5 schärfsten Ringe (111, 220, 311, 331, 422) aus mehreren Aufnahmen ermittelt. Die Auswertung erfolgte über ein Zeißsches Registrierphotometer²⁾ mit einem Komparator von Zeiß. Die so bestimmte Gitterkonstante steht in gutem Einklang mit dem Wert, den man erhält, wenn man die Gitterkonstante des Eises vom Tridymittyp ($a = 4,5 \text{ \AA}$) nach einfachen geometrischen Überlegungen mit $\sqrt{2}$ multipliziert.

3. Dichte des kubischen Eises.

Die Dichte des kubischen Eises bei etwa -100°C unterscheidet sich, wie nicht anders zu erwarten, praktisch kaum von derjenigen des hexagonalen Eises. Das Volumen seiner Elementarzelle ist $6,36^3 \text{ \AA}^3 = 257,3 \text{ \AA}^3$. Die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle beträgt $Z = 8$, daraus errechnet sich ein Molekularvolumen von $32,2 \pm 0,2 \text{ \AA}^3$, während sich für Tridymiteis 32 \AA^3 ergibt³⁾. Das Molekularvolumen und damit auch die

1) Zink ist in diesem Falle besonders geeignet, da es infolge seiner großen Beweglichkeit noch bei tiefen Temperaturen sehr scharfe Ringe liefert.

2) Das Photometer wurde in dankenswerter Weise von Herrn Prof. Joos zur Verfügung gestellt.

3) Im Strukturbericht I, 1913—1928, S. 174, ist für das Molekularvolumen 14 \AA^3 angegeben, hingegen errechnet sich aus den dort angeführten Werten ($a = 4,5 \text{ \AA}$, $c = 7,3 \text{ \AA}$) das Volumen der Elementarzelle zu $127,8 \text{ \AA}^3$, was nach Dividieren mit $Z = 4$ zu einem Molekularvolumen von 32 \AA^3 führt. Dieser Wert entspricht

Dichte stimmen also innerhalb der Fehlergrenzen bei Tridymit- und Cristobaliteis überein.

4. Vergleich mit früheren Arbeiten.

Umwandlung von Cristobalit- in Tridymiteis.

Das von Mc Farlan bei tiefen Temperaturen erhaltene rhombische Eis ist bei höheren Drucken entstanden und daher mit unseren Versuchsbedingungen nicht vergleichbar.

Es bleibt nun noch zu klären, wie die Arbeiten von Burton und Oliver, die ihr Eis unter ganz ähnlichen Bedingungen herstellen, mit den eben beschriebenen Ergebnissen in Einklang zu bringen sind. Burton und Oliver erhalten als Debye-Scherrer-Diagramm zwei verwaschene Ringe, denen Netzebenenabstände von 3,7 und 2,1 Å zugeschrieben werden. Zum Vergleich mit diesen Zahlenangaben sind in der 3. Spalte der Fig. 1 die d -Werte¹⁾ des neuen Eisdiagramms angegeben. Man sieht, daß beim 111-Ring völlige Übereinstimmung herrscht; bildet man aus den Netzebenenabständen der 220- und 311-Ringe den Mittelwert, so erhält man mit 2,1 auch hier den gleichen Wert wie die Engländer. Burton und Oliver haben also bereits Röntgeninterferenzen des Cristobaliteises erhalten, sie konnten aber aus den verwaschenen Linien nicht ohne weiteres auf eine neue Eismodifikation schließen. Aus weiteren Aufnahmen ziehen sie den Schluß, daß unterhalb -110°C sich das Eis in glasigem (vitreous) Zustand aus der Dampfphase abscheidet. Dieser Befund stimmt mit meinen Erfahrungen nicht ganz überein: Bei Temperaturen $> -160^{\circ}\text{C}$ scheidet sich das Eis immer in verhältnismäßig großen Kristalliten²⁾ ab, die auch mit Röntgenstrahlen noch scharfe Interferenzen geben müßten. Erst bei tieferen Temperaturen als -160°C erhalte ich, besonders im ersten Stadium der Schichtbildung, ebenfalls breite verwaschene Ringe, deren Photometerkurve in Fig. 2 gezeigt wird. Fig. 2a zeigt zunächst die Photometerkurve einer Kollodiumaufnahme, bevor sich Wasserdampf kondensiert hatte. Nun wird die Kollodiumhaut auf -180°C abgekühlt

einer Mittelbildung aus a - und c -Werten, die von einer Reihe von Autoren bei verschiedenen Temperaturen ermittelt wurden. Genau genommen, müßte man auch beim Tridymiteis die der Temperatur -100°C entsprechenden Werte zugrunde legen, die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten liegt aber innerhalb der Fehlergrenzen der Meßergebnisse der einzelnen Beobachter.

1) In der Arbeit König a. a. O. sind die Netzebenenabstände versehentlich um rund 1% zu hoch angegeben worden.

2) Die Halbwertsbreite der Elektroneninterferenzringe ist von der gleichen Größenordnung wie die der schärfsten Metallinterferenzen.

und nach einiger Zeit eine Elektronenbeugungsaufnahme gemacht, deren Photometerkurve Fig. 2b zeigt. Man sieht im wesentlichen 3 verwaschene

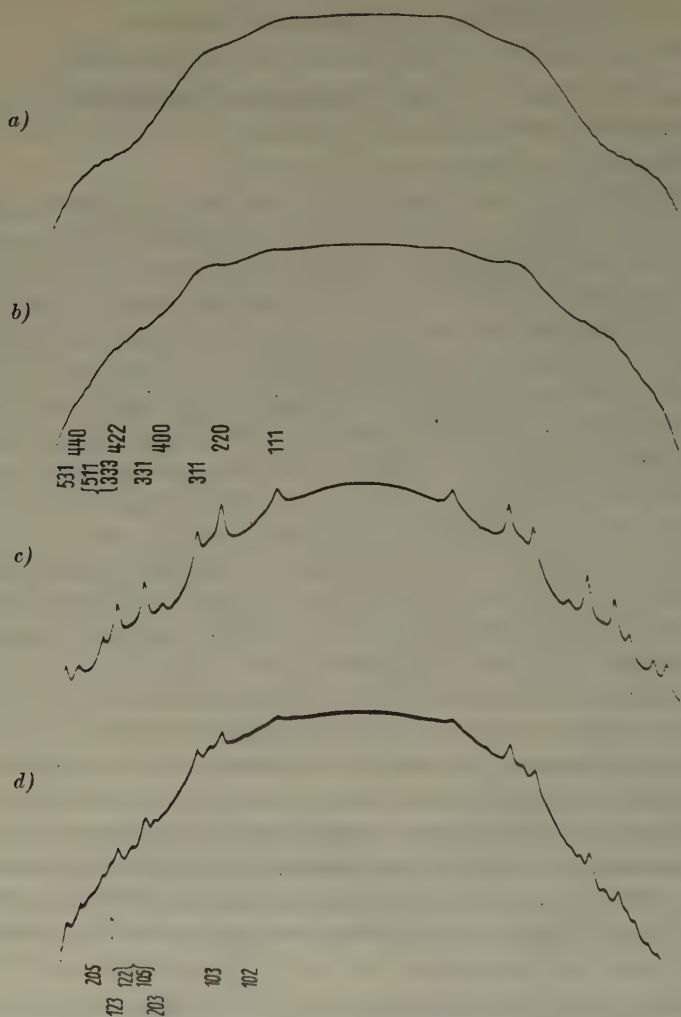


Fig. 2. Photometerkurven von Elektronenbeugungsaufnahmen (65 kV)

a) Kollodium,

b) feinkristallines Cristobaliteis,

c) grobkristallines Cristobaliteis,

d) Übergang der Cristobalit- in die Tridymiteismodifikation.

Übersetzungsverhältnis des Photometers 5 fach, Wiedergabe im Druck
1.5 fach verkleinert.

Maxima, deren innerstes dem 111-Ring entspricht. Das nächste Maximum ist dem Zusammenwirken des 220- und 311-Ringes zuzuschreiben, das dritte Maximum, schon beinahe aufgelöst, ist den Interferenzringen 331 und 422 zuzuordnen. Erwärmt man nun die Schicht auf etwa -140°C , so tritt starke Sammelkristallisation ein, die eine Vergrößerung der Eiskristallite zur Folge hat, was dann zur Auflösung der breiten Ringe in das bereits beschriebene scharfe Ringsystem (Fig. 2c) führt. Erwärmt man die Schicht noch weiter auf etwa -80°C , so werden die Intensitäten der Ringe schwächer (Fig. 2d), da das Eis bereits teilweise verdampft, gleichzeitig treten aber auch neue Ringe auf, die dem Tridymiteis zuzuordnen sind, ihre Indizierung ist aus Fig. 2d zu ersehen. Wird die Eisschicht schließlich auf über -70°C ¹⁾ erwärmt, so verschwindet das Diagramm vollständig, nur die breiten Interferenzringe des Kollodiums bleiben übrig. Die Umwandlung von Cristobalit- in Tridymiteis geht sehr allmählich von statten, ein scharfer Umwandlungspunkt scheint nicht zu existieren.

5. Umdeutung eines Beugungsbildes von »Kampfer«.

Zum Schluß sei bemerkt, daß Kirchner²⁾ bereits im Jahre 1930 unter den ersten von ihm ausgeführten Elektronenbeugungsaufnahmen ein Beugungsbild veröffentlicht, das sowohl hinsichtlich der Anordnung der Ringe, als auch hinsichtlich ihrer Intensitäten eine außerordentlich große Ähnlichkeit mit dem Cristobaliteisdiagramm aufweist, das aber dem Kampfer³⁾ zugeschrieben wird. Es hat den Anschein, als ob dieses Beugungsbild vom Wasserdampf, der mit Sicherheit in jeder Vakuumapparatur vorhanden ist, vorgetäuscht wurde. Es bleibt dann allerdings noch experimentell zu prüfen, ob der zunächst auf die Kollodiumhaut aufsublimierte Kampfer beim Wiederverdampfen die dünne Haut, infolge der Verdunstungskälte, so stark abzukühlen vermag, daß sich das Eis bildet⁴⁾.

1) Diese Temperatur ist nur für ein Vakuum von etwa 10^{-4} mm Hg zutreffend, bei schlechterem Vakuum verdampft das Eis erst bei etwas höheren Temperaturen.

2) F. Kirchner, Naturwiss. 18 (1930) 706; Physik. Z. 31 (1930) 772 u. 1027.

3) Die in den Kirchnerschen Arbeiten außerdem beschriebenen Interferenzen von aus Zelluloidhäutchen ausgeschiedenen Kampferkriställchen sind, wie sich aus späteren Arbeiten ergibt, Fetten zuzuschreiben, die sich mit ihrer langen Molekülachse senkrecht zur Unterlage ausrichten. Eine Zusammenstellung der auf Kollodium von Fremdschichten verursachten Elektroneninterferenzen erscheint demnächst an anderer Stelle.

4) Ist das Vakuum schlechter als 10^{-4} mm , so kann sich das Eis bereits bei höheren Temperaturen als -70°C gebildet haben.

Elektroneninterferenzen an Kampfer waren nur mit vieler Mühe durch Verdampfen des Kampfers aus einem geheizten Glasröhrchen auf eine kalte Kollodiumhaut zu erhalten, wenn die Apparatur mit Phosphorpentoxyd und gekühlter Adsorptionskohle genügend wasserfrei gemacht wurde. Wird der Wasserdampf nicht ferngehalten, so erhält man immer das Eisdiagramm. Ist das Kampferdiagramm erst einmal vorhanden, so muß man sehr schnell arbeiten, da sich der Kampfer bei Elektronenbestrahlung rasch verflüchtigt. Unter diesen Vorsichtsmaßnahmen hergestellte Aufnahmen an Kampfer haben mit dem Kirchnerschen Beugungsbild keinerlei Ähnlichkeit, sie ergeben im Einklang mit den Arbeiten von Burgers¹⁾ und Ueda²⁾ eine hexagonale Zelle mit einem Achsenverhältnis von $\frac{c}{a} = 1,65$ und folgenden Netzebenenabständen³⁾ der drei innersten Ringe: $d_{100} = 6,0$; $d_{101} = 5,3$; $d_{102} = 4,1$ Å.

6. Zusammenfassung.

In Analogie zum Quarz wird auch bei Eis außer der bereits bekannten Tridymitstruktur die Cristobalitanordnung gefunden. Sie entsteht, wenn der Wasserdampf bei tiefen Temperaturen kondensiert wird. Die Gitterkonstante der neuen Eismodifikation bei -100°C wird aus Elektronenbeugungsaufnahmen zu $6,36 \pm 0,01$ Å ermittelt. Die Dichte dieses Eises stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit derjenigen des Tridymiteises überein. Beim Erwärmen geht das Cristobaliteis in das Tridymiteis über, ohne daß ein scharfer Umwandlungspunkt festzustellen ist. Eine früher von Kirchner veröffentlichte dem Kampfer zugeschriebene Elektronenbeugungsaufnahme scheint auf Interferenzen an Cristobaliteis zurückzuführen zu sein. Elektronenbeugungsaufnahmen an Kampfer stimmen mit Röntgenuntersuchungen anderer Autoren überein.

Herrn Professor R. W. Pohl sage ich für die freundliche Überlassung seiner Institutsmittel meinen ergebenen Dank.

Physikalische Abteilung der Luftfahrtforschungsanstalt München E. V.
Januar 1943.

Eingegangen am 2. März 1943.

1) W. G. Burgers, *Nature*, **118** (1926) 116.

2) K. H. Ueda, *Z. physik. Chem. (A)* **133** (1928) 350.

3) Daß Burgers außerdem den 002-Reflex beobachtet, kann daran liegen, daß die im Laufe mehrerer Jahre entstehenden Kampferkristalle sich sämtlich mit einer Basisfläche an die Gefäßwand anlagern.

Zur Definition der spezifischen freien Kanten- und Eckenenergien der Kristalle.

Von I. N. Stranski, z. Z. Breslau.

1. Im Verfahren von Born und Stern¹⁾ erscheinen die freien Kantenenergien der Kristalle als eine notwendige Korrektur des Fehlers, den man begeht, wenn man beim Teilen eines Kristalls durch sich schneidende Flächen allein die freien Oberflächenenergien berücksichtigt. In Fig. 1 teilen z. B. die mit ihren Projektionen dargestellten zwei Flächen den Kristall in die vier Teile 1, 2, 3 und 4 (die eingeklammerten Ziffern lasse man unbeachtet). Berücksichtigt man allein die Oberflächenenergien, so begeht man den Fehler, die Abtrennungsarbeiten A_{13} und A_{24} (die zur isotherm-reversiblen Abtrennung der sich diagonal gegenüber stehenden Kristallteile zu leistenden Arbeiten) doppelt gezählt zu haben. Auf Grund dieses Ergebnisses definieren Born und Stern sehr formal eine für alle vier entstehenden Kanten (jede von der gleichen Länge L) gleiche spezifische freie Kantenenergie:

$$\kappa = -\frac{A_{13} + A_{24}}{4L}. \quad (1)$$

In ähnlicher Weise erscheint die Eckenenergie als Korrektur am Wert der Kantenenergien. Folgerichtig sollte die für die acht Ecken (für den Fall, daß 3 Flächen sich schneiden) gleiche spezifische freie Eckenenergie lauten:

$$\varepsilon = \frac{A_{17} + A_{28} + A_{35} + A_{46}}{8}. \quad (2)$$

Hierin bedeuten die Ausdrücke A_{11} , A_{22} usw. die zur isotherm-reversiblen Abtrennung der sich räumlich diagonal gegenüberstehenden Kristallteile (vgl. Fig. 1) zu leistenden Arbeiten.

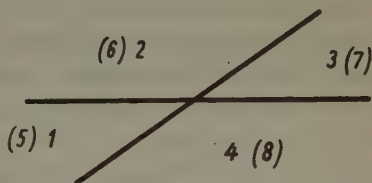


Fig. 1. Teilung eines Kristalls durch drei Ebenen. Davon sind zwei durch ihre Schnitlinien mit der Bildebene dargestellt, die dritte liegt in der Bildebene selbst. Die nichteingeklammerten Ziffern sollen die Teilkörper oberhalb, die eingeklammerten Ziffern die Teilkörper unterhalb der Bildebene kennzeichnen.

1) M. Born und O. Stern, Ber. Berl. Akad. 48 (1919) 911.

Die so definierten κ - bzw. ε -Werte sind aber tatsächlich nur als Mittelwerte zu betrachten. Die Hinstellung dieser Mittelwerte gleich den einzelnen spezifischen freien Kanten- bzw. Eckenenergien ist gar nicht notwendig und im übrigen fehlerhaft. In einer früheren Arbeit¹⁾, in welcher hauptsächlich gezeigt wurde, wie die spezifischen freien Oberflächen-, Kanten- und Eckenenergien bei endlichen Kristallen zu definieren sind, setzte ich obige Größen bereits durch Ausdrücke von der Art

$$\kappa = -\frac{A_{13}}{2A} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon = \frac{A_{17}}{2} \quad (3)$$

fest. Bei den dort behandelten Beispielen — die endlichen Kristalle mit Gleichgewichtsform sollen durch direkte Zerlegung eines sehr großen Kristalls von der gleichen Form gewonnen werden können — fallen jedoch diese Größen mit den obigen Mittelwerten zusammen (z. B. beim Würfel), oder aber es kommen sowieso nur die Mittelwerte in Verwendung (z. B. beim Rhomboeder). Der Beweis für die Richtigkeit der Definitionen, die in den Gleichungen (3) stecken und die für Kristallgleichgewichtsfragen von prinzipieller Bedeutung sind, bzw. die Richtigstellung des Born-Sternschen Verfahrens soll im folgenden nachgeholt werden.

2. Born und Stern führen die Trennung gleichzeitig längs beider Flächen durch. Hierin ist die Ursache für die Ungenauigkeit ihres Verfahrens zu suchen. Trennen wir nämlich den Kristall zunächst nur längs der einen Fläche, z. B. die Kristallkörper 1 und 2 von 3 und 4, so entsteht im Gebiete, auf das wir uns beschränken, noch keine Kante, und die geleistete Arbeit geht allein in Oberflächenenergie auf. Erst die weitere Halbierung der zwei getrennten Körper längs der anderen Fläche führt zur Entstehung von Kanten.

Die Beschränkung auf nur einen dieser Kristallkörper, z. B. auf den Körper 1, reicht vollkommen aus, um die Überlegung zu Ende zu führen.

Bei der ersten Trennung (der Trennung der Körper 1 und 2 von den Körpern 3 und 4) entspricht die Hälfte der hierbei geleisteten Arbeit $A_{13} + A_{14}$ genau der freien Oberflächenenergie $F_{14} \sigma_{14}$, falls F_{14} den Flächeninhalt der neugebildeten, auf den Körper 1 entfallenden Fläche und σ_{14} deren spezifische freie Oberflächenenergie bedeutet²⁾. Die bei der zweiten

1) I. N. Stranski, Ber. Wien. Akad., math.-naturw. Kl., IIb 145 (1936) 840; Mh. Chem. 69 (1936) 234. Vgl. auch I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) 35 (1937) 427.

2) Die spezifische freie Oberflächenenergie σ ist am einfachsten folgendermaßen zu berechnen: Man denkt sich das Kristallgitter an einer passend eng begrenzten Stelle über der betreffenden Kristallfläche bis ins Unendliche fortgesetzt, gewisser-

Trennung (der Trennung der Körper 1 und 2 voneinander) geleistete Arbeit A_{12} gehört zu gleichen Teilen den Körpern 1 und 2. Bezeichnen wir den Flächeninhalt und die spezifische freie Oberflächenenergie der hierbei neuentstandenen Fläche am Körper 1 entsprechend mit F_{12} bzw. σ_{12} , so ist diesmal $\frac{A_{12}}{2}$ keineswegs gleich $F_{12} \sigma_{12}$, sondern um den Betrag $\frac{A_{12}}{2}$ kleiner. Die hierbei stattgefundene Zunahme der freien Energie des Kristallkörpers können wir demnach durch die Summe $F_{12} \sigma_{12} - L \kappa_{13}$ ausdrücken, wobei

$$\kappa_{13} = -\frac{A_{12}}{2L} \quad (3a)$$

nur als spezifische Energie der Kanten erscheint, mit welchen die Körper 1 und 3 sich berühren¹⁾. Die spezifische freie Kantenenergie κ_{13} steht in keinerlei Beziehung zum Kristallkörper 2 oder 4 und somit auch zur Arbeit A_{24} .

Ähnlich lassen sich auch die Kristallecken behandeln und die entsprechenden Ausdrücke für die freien spezifischen Eckenenergien herleiten, worauf aber hier nicht eingegangen werden soll. Im Zusammenhang damit sei nochmals auf die früheren Ausführungen über die Verhältnisse bei kleinen Kristallen hingewiesen²⁾.

3. Anschaulichkeitshalber möge noch die Erläuterung des obigen Ergebnisses an Hand eines einfachen Beispiels folgen. Als solches wählen wir das homöopolare einfache kubische Gitter. Es mögen nur die Abtrennungsarbeiten eines Gitterbausteins von einem erst-, zweit- und drittnächsten Gitternachbarn in Betracht kommen (alle andern seien verschwindend klein), die wir mit φ_1 , φ_2 bzw. φ_3 bezeichnen. In Fig. 2 ist ein solches Gitter im Schnitt dargestellt, das durch eine 001- und eine 011-Ebene gevierteilt sei.

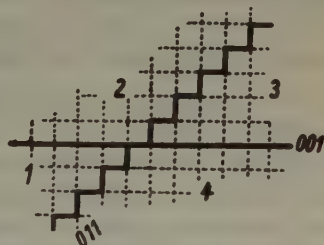


Fig. 2. Einfaches kubisches Gitter. Schnitt einer 001- und einer 011-Ebene.

maßen als ein als Säule aufgesetztes Parallelepiped. Die zur Entfernung der Säule vom Kristall nötige Arbeit, dividiert durch den doppelten Inhalt ihrer Aufsitzfläche, liefert σ . Bei richtig gewählter Abgrenzung der Aufsitzfläche (beliebiges Translationsparallelogramm) muß natürlich σ von der Neigung der Säule zur Fläche unabhängig sein.

1) Kante und komplementäre Hohlkante müssen demnach dieselbe Kantenenergie besitzen.

2) Siehe Anmerkung 1, S. 288.

Die Bausteine, die in den Körpern 1 und 3 sich am nächsten kommen, sind fünftnächste Gitternachbarn, deshalb erscheint¹⁾

$$\kappa_{13} = -\frac{A_{13}}{2L} = 0.$$

Hingegen ist

$$\kappa_{24} = -\frac{A_{24}}{2L} = -\frac{\varphi_1 + 4\varphi_2 + 2\varphi_3}{2r_0};$$

r_0 bedeutet die Entfernung zwischen den Mittelpunkten zweier nächster Gitterbausteine.

Man ersieht, daß beide Werte vollkommen verschieden ausfallen, wogegen sie nach Born und Stern gleichgroß zu setzen und halb so groß wie κ_{24} wären. Dies ist insofern von Bedeutung, als die spitzen Kanten an einem solchen Kristall überhaupt nicht auftreten würden, im Gegensatz zu den stumpfen Kanten. Ein Ausgleich, der den Gebrauch der Mittelwerte rechtfertigen könnte, würde demnach hier nicht stattfinden.

Auch an dieser Stelle möchte ich der deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Universität Breslau.

Eingegangen am 8. März 1943.

1) Die spezifische freie Kantenenergie κ ist am einfachsten folgendermaßen zu berechnen: Man denkt sich von einem der sich diagonal gegenüberliegenden Kristallkörper eine gleich dicke Schicht ausgeschnitten. Die zur Entfernung der Kristallschicht vom diagonal gegenüberliegenden Körper nötige Arbeit, dividiert durch die doppelte Länge des von der Schicht beanspruchten Kantenanteils, liefert den negativen Wert von κ . Bei richtig gewählter Länge des Kantenanteils ist natürlich auch hier κ unabhängig von der Neigung der Schicht zur Kante.

Zur Kristallstruktur des Montmorillonits.

Von Helmut G. F. Winkler, Göttingen.

U. Hofmann und Mitarbeiter sind zuerst zu dem Ergebnis gekommen, daß die Silikatschichten des Montmorillonits eine pyrophyllitartige Struktur haben. In dieser Struktur sind zwei Schichten von in Sechsecknetzen angeordneten SiO_4 -Tetraedern hauptvalenzmäßig mit einer zwischen diesen beiden Schichten liegenden dritten Schicht verbunden. Diese dritte Schicht wird von Oktaedern gebildet, deren Ecken von vier O - und 2OH -Ionen besetzt sind und in deren Mittelpunkt jeweils ein Al -Ion liegt. Diese drei Schichten sind einander parallel und bilden zusammen ein Paket, welches auch als Silikatschicht oder besser als Silikatschichtpaket bezeichnet wird. Nach Hofmann und Mitarbeitern soll es sich röntgenographisch wie ein Kreuzgitter verhalten (12) (16). Die Schichtpakete haben die Zusammensetzung $\{\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\}_n$, wobei zu berücksichtigen ist, daß Al durch Fe ersetzt werden kann. Zwischen den Schichtpaketen herrscht keine hauptvalenzmäßige Bindung. Sie sollen nach Hofmann, Maegdefrau und Hausdorf (12) (16) in der a - und b -Richtung keine Orientierung mehr zueinander haben, sondern nur noch parallel in annähernd gleichem Abstand übereinander liegen. Dagegen sprechen Hendricks und Roß (10) sich für eine ziemlich regelmäßige Anordnung der Schichtpakete aus. Der Abstand der Pakete ist je nach der Menge des zwischen ihnen eingelagerten Quellungswassers variabel; er schwankt, wie Hofmann und Mitarbeiter zuerst nachgewiesen haben, von 9,5 bis ca. 20 Å (11).

Wenn man sich auch in großen Zügen ein Bild von der Struktur des Montmorillonits machen kann, so sind doch noch manche Dinge unklar — wie z. B. die eigenartige sprunghafte Indizierung der $(00l)$ -Interferenzen, die Annahme eines Kreuzgitters, der Ordnungsgrad usw. —, deren Klärung neues Licht auf die Struktur werfen kann. Röntgenaufnahmen, die im Zusammenhang mit der Untersuchung der Thixotropie des Montmorillonits hier ausgeführt worden sind, liefern neues Material, welches besprochen werden soll.

Zur röntgenographischen Untersuchung in Kameras mit 57,2 und 114,4 mm \varnothing gelangten Pulver des Bentonits von Wyoming und vor allem

des Deutschen Bentonits, der für keramische und bohrtechnische Zwecke von der Deutschen Bentonit A.-G. geliefert wird. Der Deutsche Bentonit ist ein künstlich aktivierter *Na*-Bentonit und ist im Handel unter dem Namen Tixoton erhältlich.

Es wurde mit $Cu_{K\alpha}$ - und $Fe_{K\alpha}$ -Strahlung gearbeitet; das Pulver wurde in Lithiumglasröhrchen von 0,4–0,5 mm \varnothing eingeschmolzen.

Röntgenographisch stellt der Tixoton einen sehr reinen Montmorillonit dar. An fremden Linien treten lediglich eine Quarz-, eine Kalzit- und zwei Glimmerlinien mit schwacher bzw. sehr schwacher Intensität auf. Diese Fremdsubstanzen sind nur in sehr geringer Menge vorhanden. Kaolinit ist nicht beigemischt. An Proben, aus denen die technisch beigemischte Soda ausgewaschen worden war, ließ sich leicht Kalkspat nachweisen. Quarz und etwas Glimmer konnten auch in dem abgeschlammten Rückstand $r > 50 \mu$ neben etwas Feldspat und recht viel Erz erkannt werden. Diese größeren Teilchen betragen aber weniger als 1%.

Die chemische Analyse des elektro-dialysierten, also von adsorptiv gebundenen Ionen befreiten Tixotons liefert folgende Werte¹⁾:

SiO_2 = 54,89 %	Na_2O = 0,13 %
Al_2O_3 = 18,92	K_2O = 0,24
Fe_2O_3 = 4,52	TiO_2 = 0,17
MgO = 3,75	H_2O^- (400°) = 11,31
CaO = 1,44	H_2O^+ (Glühverlust) = 5,33
<hr/>	
Summe = 100,70	

Das Molverhältnis $SiO_2:Al_2O_3$ beträgt 4,94. Berücksichtigt man jedoch, daß ein Ersatz von *Al* durch *Fe* möglich ist, worauf auch der relativ hohe Eisengehalt hinweist (3), dann ergibt sich für das Verhältnis $SiO_2:Al_2O_3,Fe_2O_3 = 4,27$. Dieses Verhältnis entspricht gut der chemischen Formel, die auf dem Verhältnis $SiO_2:Al_2O_3 = 4$ aufgebaut ist.

Das Pulverdiagramm des Montmorillonits wurde zuerst von Hofmann und Mitarbeitern indiziert (11) (16). Von ihnen wurde die innerstestärke Interferenz mit (001) bezeichnet. Eine Linie bei 6 Å wurde bei ungequollenem und schwach gequollenem Montmorillonit mit (003) indiziert. Bei mittelstark gequollenem Montmorillonit wurde eine Linie bei 5 Å, die in den andern Quellungsstufen von Hofmann nicht beobachtet wurde, mit (003) benannt. Eine andere Interferenz bei ca. 3 Å wurde je nach dem Quellungsgrad

1) Die Analyse wurde dankenswerterweise von Frau Dr. Hartwig, Mineralog.-Petrogr. Institut der Universität Göttingen, ausgeführt.

mit (003)—(007) indiziert. Es soll diese Linie bei vollständig wasserfreiem Material als (003) zu deuten sein, bei kleinerem Schichtpaketabstand als (004), bei mittlerem als (005) und bei großem bzw. sehr großem Abstand als (006) bzw. (007).

Es ist aber schwer verständlich, daß Linien, welche ihre Lage beibehalten, sprunghaft mit höheren Ordnungen von (001) indiziert werden können, während die (001)-Interferenz selbst ihre Lage je nach dem Quellungsgrad kontinuierlich verändert. Ferner ist es offensichtlich, daß es bei einer derartigen sprunghaften Indizierung Zustände gibt, wie z. B. bei (001) $\sim 10,6$ Å, wo man die bei 3 Å auftretende Interferenz weder mit (003) noch mit (004) indizieren kann. Neuerdings wies nun Hofmann selbst zusammen mit Hausdorf (12) auf diese Schwierigkeit hin. Da sie nicht beseitigt werden konnte, wurde von ihnen auf eine eindeutige Indizierung der Linie bei 3 Å verzichtet und für sie die Bezeichnung (00x) eingeführt. Hiermit ist natürlich noch keinerlei Klärung erzielt worden. Der Verzicht auf eine eindeutige Indizierung mußte erfolgen, obgleich Maegdefrau und Hofmann (16) durch eine angenäherte Intensitätsberechnung gerade die sprunghafte, aber eindeutige Indizierung wahrscheinlich gemacht haben.

Zur Klärung dieser Frage wurde zunächst jene Intensitätsberechnung (16) einer Prüfung unterzogen. Es stellte sich dabei heraus, daß sie nicht die Verhältnisse wiedergibt, wie sie sich durch neue Aufnahmen am Montmorillonit ergeben.

Es müßten nach der Rechnung bei einem Schichtpaketabstand von $10,2$ Å die Intensitäten der Linien bei 5 und 3 Å gleich sein; bei zunehmendem Abstand bis ca. $10,75$ Å müßte sogar die Linie bei 5 Å (als (002) indiziert) allmählich doppelt so stark werden. Dem ist aber nicht so. Die 3-Å-Interferenz behält unverändert ihre mittlere Intensität bei, während diejenige bei 5 Å schwach bleibt. Auch bei dem Schichtpaketabstand von $12,6$ Å nimmt die 3-Å-Linie nicht dieselbe Intensität an, wie die Linie bei 6 Å — was von der Intensitätsberechnung gefordert wird —, sondern sie bleibt wie üblich mittel gegenüber der schwachen Interferenz bei 6 Å.

Die Intensitätsrechnung steht also nicht im Einklang mit allen tatsächlichen Beobachtungen. Sie ist deshalb auch nicht in der Lage, die von Hofmann und Mitarbeitern vorgeschlagene Indizierung der (001)-Interferenzen zu stützen.

Ein neuer Vorschlag soll nun gemacht werden.

Es wurden Pulveraufnahmen von verschiedenen stark gequollenem Montmorillonit ausgemessen; die innerste Interferenz gab einen Abstand

der Silikatschichtpakete von 9,5 bis ca. 16 Å an. Die Ausmessung zeigte, daß die Linie von ca. 3 Å mit mittlerer Intensität, diejenigen von 5,0 und 6,4 Å mit sehr schwacher bis schwacher Intensität in allen Filmen vorhanden sind. Die beiden letzten Linien verändern ihre Lage bei verschiedenen Quellungsgraden anscheinend nicht¹⁾. Bei der 3 Å-Interferenz wurden lediglich kleine Schwankungen von 3,08–3,23 Å beobachtet, aber ein Gang war nicht erkennbar, was auch neuerdings von Hofmann festgestellt wird (12)²⁾. Bei dem untersuchten Deutschen Bentonit (Tixoton) tritt am häufigsten der Wert 3,18 Å auf³⁾.

Während also die innerste Interferenz sich kontinuierlich mit dem Quellungsgrad verändert, bleiben die Linien, welche als höhere Ordnungen der innersten (001)-Interferenz von Hofmann und Mitarbeitern indiziert worden sind, in ihrer Lage konstant. Da, wie gezeigt wurde, der Hofmannsche Vorschlag der sprunghaften Indizierung durch nichts mehr gestützt wird, muß man zwingend annehmen, daß die unveränderlichen Linien bei 3,18 und 6,4 bzw. 5,0 Å keine höhere Ordnung der variablen innersten Interferenz sein können. Diese Linien bezeichnen also Netzebenen, die ihre Lage während der innerkristallinen Quellung nicht verändern, während die innerste Interferenz die Änderung eines Netzebenenabstandes von 9,5 bis ca. 20 Å angibt. Andererseits aber handelt es sich, wie Texturaufnahmen gezeigt haben, bei der innersten Linie und ganz sicher auch bei der Linie von 3,18 Å um Basisinterferenzen (die Linie bei 5,0 Å wird später besprochen). Diese beiden anscheinend widersprechenden Tatsachen lassen sich in folgender Vorstellung vereinigen.

Die Silikatschichtpakete werden oben und unten von einer Schicht begrenzt, die von Sauerstoff-Sechsecknetzen erfüllt ist. Diese Schichten liegen einander parallel in einem Abstand von ca. 6,54 Å (wenn man sich

1) Bei den schwachen, innen gelegenen Linien kommen Schwankungen von $\frac{1}{10}$ bis ca. $\frac{3}{10}$ Å vor. Bei den schlecht ausmeßbaren Linien ist es schwer zu sagen, ob es sich um wirkliche Schwankungen oder um Meßfehler handelt.

2) Bradley, Grimm und Clark (1) wollen eine Verringerung von 3,2 auf 3,05 Å mit zunehmendem Quellungsgrad am Bentonit von Wyoming beobachtet haben.

3) Für andere Montmorillonite werden etwas andere Werte angegeben, so z. B. für den Montmorillonit von Montmorillon $d = 3,01$ – $3,12$ (16), für den Montmorillonit von Unterrupproth $d = 3,04$ – $3,05$ (16) (19). Correns und Mehmel (2) geben für Montmorillonit verschiedenen Vorkommens $d = 3,12$ – $3,14$ Å an; an anderer Stelle hat Mehmel (17) den Netzebenenabstand mit 2,94 Å beschrieben. Es scheint also die Lage dieser Interferenz in den Grenzen von ca. $\frac{2}{10}$ – $\frac{3}{10}$ Å je nach dem Vorkommen und der Vorbehandlung zu schwanken. Hierauf wird später noch einmal kurz eingegangen werden.

den Aufbau der Pakete wie im Pyrophyllit denkt (16) (7). An diesen beiden Sauerstoffschichten müßten Röntgenstrahlen interferieren. Über die Möglichkeit solcher Interferenzen verdanke ich Herrn Professor Laves folgende Ausführungen: «Gegeben sei ein Translationsgitter mit den Achsen a , b , c . Das hierzu reziproke Gitter entartet zu Stäben, welche senkrecht zur a - b -Ebene stehen, wenn man das Translationsgitter so weit abbaut, daß nur noch eine zweidimensionale unendlich ausgedehnte Netzebene der Vektoren a , b übrig bleibt. Baut man das Translationsgitter aber nicht bis auf eine Netzebene ab, sondern nur bis auf einige, so besteht das reziproke Gitter aus Punkten, welche in Richtung der Stäbe verlängert sind und mehr oder weniger miteinander verschmelzen. Das reziproke Gitter besteht aber aus Stäben mit periodisch angeordneten „Knoten“. Geht bei der Ewaldschen Konstruktion die Ausbreitungskugel durch solche Knoten, so erhält man Interferenzen, denen hkl -Indizes mit $l \neq 0$ zugeordnet werden können. Besteht die Anordnung nur aus zwei Netzebenen, so müßten auch bereits „Knoten“ auf den Stäben des reziproken Gitters bemerkbar sein, welche Anlaß zu hkl -Interferenzen mit $l \neq 0$ geben sollten. Wie stark deren Intensität ist, könnte aber erst nach eingehender Berechnung angegeben werden».

Als erste Ordnung dieses Netzebenenabstandes wird nun eine schwache Linie bei $6,4 \text{ \AA}$ gedeutet. Die zweite Ordnung stellt dann die Linie mittlerer Intensität bei $3,18 \text{ \AA}$ dar, während als dritte Ordnung wiederum eine schwache Linie bei $2,13 \text{ \AA}$ gedeutet wird, die von Hofmann nicht beobachtet wurde, aber auf unseren Aufnahmen stets vorhanden ist und auch von Nagelschmidt am Montmorillonit von Unterrupsroth (19) bei $2,16 \text{ \AA}$ beschrieben wird.

Man hätte demnach Basisinterferenzen eines einzelnen Schichtpaketes vor sich. Diese Schichtpakete haben nur unendliche Ausdehnung in der a - und b -Richtung und eine engbegrenzte von ca. $6,5 \text{ \AA}$ in der c -Richtung. Da in Richtung der c -Achse die interferierende Netzebene sich nur einmal wiederholt, kann natürlich auch nicht von einer Identitätsperiode in Richtung der c -Achse gesprochen werden. Aber es kann im Grenzfall solch ein Schichtpaket doch als Raumgitter betrachtet werden, welches in der c -Richtung gerade nur die Ausdehnung einer einzigen Identitätsperiode besitzt. Diese ist bei Annahme eines pyrophyllitartigen Aufbaus der Schichten $6,54 \text{ \AA}$ groß; aus unseren Aufnahmen ergibt sie sich zu etwa $6,49 \text{ \AA}$. Sie sei in Analogie zu wirklichen Raumgittern mit $\kappa_0 = 6,49$ bezeichnet. Dann sind die beschriebenen Interferenzen wie folgt zu indizieren:

$d = 6,4 \text{ \AA}$	(001)	schw.	Intensität
$3,18 \text{ \AA}$	(002)	m.	"
$2,13 \text{ \AA}$	(003)	schw.	"

Eine starke Stütze für die Richtigkeit dieser Indizierung wird durch den Beweis geliefert, daß nicht nur die Interferenz bei $3,18 \text{ \AA}$, sondern auch diejenige bei $2,13 \text{ \AA}$ tatsächlich eine Basisinterferenz ist. Dieser Beweis ergibt sich aus dem Textureffekt, den Präparate zeigen, bei denen die Montmorillonitteilchen mit ihren Basisflächen parallel liegen und in einer Drehkristallkamera streifend den Röntgenstrahlen ausgesetzt sind. Die Präparate wurden hergestellt:

Erstens, indem eine thixotrope Paste von Tixoton auf ein Deckgläschen gestrichen wurde und zweitens — einem Vorschlag von Grim (6) folgend — indem man aus einer Suspension von Tixoton Teilchen auf ein in ihr aufgehängtes Deckgläschen sedimentieren ließ. Die nach beiden Methoden hergestellten Präparate gaben im Röntgenbild denselben Effekt: Zwei Interferenzen kommen gegenüber den Pulveraufnahmen bedeutend intensiver heraus; es sind dieses die Linie bei $d = 3,18 \text{ \AA}$, die im Pulverdiagramm als mittel, hier aber sehr sehr stark auftritt, und die Linie bei $2,13 \text{ \AA}$, die im Pulverdiagramm nur schwach ist, während sie hier als mittelstarke Linie erscheint.

Dieser Effekt beweist, daß beide Interferenzen Basisinterferenzen sind. Da bei den Texturaufnahmen die dritte als Basisinterferenz gedeutete Linie bei $d = 6,4 \text{ \AA}$ schon im Bereich der starken allgemeinen Streuschwärzung liegt, konnte sie nicht mehr erkannt werden.

Die innerste, sich ständig mit dem Wassergehalt verändernde starke Linie kann, wie es üblich geworden ist, als Interferenz der Schwerpunktlagen ganzer, einander mit den Schichtebenen parallel zugeordneter Schichtpakete aufgefaßt werden. Diese Interferenz gibt also den mittleren Abstand der Silikatpakete voneinander an. Aber dieser Abstand von $9,5$ bis ca. 20 \AA bezeichnet nicht die jeweilige Identitätsperiode in Richtung der c -Achse; es darf deshalb die innerste Interferenz, die diesen Abstand bezeichnet, nicht mit (001) indiziert werden. Für die kristallographische Terminologie ist ja die Vorstellung neu, daß in ihren Ausmaßen konstant bleibende Schichtpakete durch Wasser, welches sich zwischen sie lagert, sich in Richtung der c -Achse einander nähern oder entfernen können. Es darf deshalb der Abstand der röntgenographischen Schwerpunktlagen der Schichtpakete in Richtung der c -Achse nicht mit (001) bezeichnet werden; er sei neuartig mit (00I) benannt.

Durch diese Vorstellung ist dem tatsächlichen Verhalten Rechnung getragen, daß bei der Quellung sich zwar der mittlere Abstand der Schicht-

pakete zueinander ändert, also (00I), daß aber die anderen Basisinterferenzen und natürlich auch die hkl -Interferenzen in ihrer Lage unverändert bleiben; denn sie sollen dem Silikatschichtpaket angehören, welches bei der Quellung im wesentlichen unverändert bleibt¹⁾.

Gestützt wird weiterhin diese Vorstellung durch folgende Beobachtung: Ein zwölf Stunden lang bei 800° C erhitzter Montmorillonit zeigt im Pulverdiagramm, daß die innerste Interferenz (00I) schwächer und vor allem sehr diffus geworden ist, während die 3 Å-Interferenz (002) anscheinend etwas stärker geworden und vor allem so scharf wie vorher geblieben ist. Man erkennt also, daß die beiden Interferenzen verschiedener Natur sind. Nach der vorgeschlagenen Deutung würde die Beobachtung besagen, daß die parallele Lagerung der Schichtpakete übereinander, welche durch die Schärfe der (00I)-Linie charakterisiert wird, durch das Erhitzen sehr stark gestört worden ist, während die Schichtpakete selbst noch im wesentlichen ungestört vorliegen. Dieses entspricht durchaus den Erwartungen.

Die oben angegebenen 00L-Interferenzen werden also von den einzelnen Schichtpaketen geliefert.

Nach Hofmann soll sich ein solches Schichtpaket wie ein Kreuzgitter verhalten und nur noch $hk0$ -Reflexe geben. Aber Hendricks und Roß (10) wiesen bereits daraufhin, daß ein einzelnes Silikatschichtpaket, welches aus sieben Atomschichten besteht, kein Kreuzgitter darstelle, sondern einem sehr dünnen Kristall entspräche. Hofmann und Hausdorf (12) teilen diese Meinung nicht, weil sie der Ansicht sind, daß in dem Paket längs der Schichtnormalen eine periodische Ordnung fehle, welche ein Auftreten von hkl -Interferenzen unmöglich mache. Das ist aber nicht der Fall; denn die beiden Sauerstoff-Sechsecknetzebenen, welche im Abstand von ca. 6,5 Å einander parallel liegen, stellen durchaus eine periodische Ordnung dar. Es dürfte ein Schichtpaket also nicht nur $hk0$ -Reflexe liefern, sondern müßte auch die Voraussetzung für das Auftreten von hkl -Interferenzen geben. (Vergl. S. 295.)

Daß zweidimensional unendlich ausgedehnte Schichten geringer Dicke (wahrscheinlich bedeutend geringerer Dicke als die der Silikat-

1) Die geringen Schwankungen der 3,18 Å-Linie könnten auf sehr geringe Gitteränderungen zurückzuführen sein. Dies wäre verständlich, wenn man der Vorstellung von Hofmann und Mitarbeitern (12; dort weitere Lit.) folgt, wonach zum mindesten ein Teil der adsorbierten austauschfähigen Kationen gleichsam ähnlich wie die K-Ionen beim Glimmer an der Oberfläche der Silikatschichten liegen. Bei Wasserzufuhr würden sich nun diese Ionen stark hydratisieren und auf diese Art auch das Gitter beanspruchen, so daß eine geringe Verschiebung der gut meßbaren intensiven Basisinterferenz bei 3,18 Å sich bemerkbar machen würde.

pakete) neben $hk0$ -Reflexen auch hkl -Reflexe liefern, wurde an einer zweidimensionalen Überstruktur beim Maucherit eindeutig von Laves (14) (15) gezeigt. Die bei Laves (14) in der Fig. 1 wiedergegebene Drehaufnahme läßt sehr schön Kurven erkennen, von denen diejenigen, welche die nullte Schichtebene symmetrisch schneiden, $hk0$ -Reflexe darstellen, während die anderen Kurven hkl -Interferenzen sind.

Bei Röntgenaufnahmen des Montmorillonits waren bisher noch keine eindeutigen hkl -Interferenzen gefunden worden, sondern nur solche Linien, die sich auch mit $hk0$ indizieren ließen. Hendricks und Roß (10) berichteten nun, daß Elektronenbeugungsaufnahmen einige Kreisbögen liefern, welchen hkl -Reflexe zuzuordnen sind.

Es wurden nun¹⁾ die Röntgenaufnahmen des Montmorillonits einer genauen Überprüfung unterzogen. Es stellte sich heraus, daß nach Abzug von vier Fremdlinien¹⁾ eine Anzahl von schwachen und sehr schwachen Linien ausgemessen werden konnte, die in der Zusammenstellung bei Maegdefrau und Hofmann (16) nicht erscheint. Eine Gegenüberstellung in der Tabelle I läßt dieses erkennen. Diese zusätzlich aufgeführten Linien wurden alle auch beim Bentonit von Wyoming beobachtet.

Von diesen zusätzlichen Interferenzen wurde diejenige bei 5 \AA auch bei Hofmann und Mitarbeitern (besonders 12) gelegentlich beobachtet und als (003) indiziert; aber in der Zusammenstellung bei Maegdefrau und Hofmann fehlt sie. Weiter wurden von anderen Autoren bereits folgende Linien festgestellt:

$d = 2,47$ als s. schw. von Hendricks und Fry und von Kerr (bei 3).

$d = 2,13$ als s. schw. von Nagelschmidt (3).

$d = 1,88$ als s. schw. von Hendricks und Fry (3).

$d = 1,81$ als schw. von Mehmel (17).

$d = 1,65$ als m. von Nagelschmidt und Gruner (3).

$d = 1,38$ als m. von Mehmel (17).

Somit wurden mit Ausnahme der Linie bei $2,83 \text{ \AA}$ alle Interferenzen, die gegenüber der Zusammenstellung von Maegdefrau und Hofmann zusätzlich aufgeführt sind, auch schon früher beobachtet. Diese Interferenzen gehören dem Montmorillonit an und sind bisher noch nicht indiziert worden.

1) Aus dem Diagramm wurden folgende Linien als Fremdlinien ausgeschieden: $d = 3,35 \text{ \AA}$ (m schw — m) als stärkste Linie des Quarz (17); deutlich an einer Punktierung der Linie erkennbar, die von den relativ großen Bruchstücken herrührt. $d = 3,05 \text{ \AA}$ (s schw) als stärkste Linie des Kalzit (17). $d = 2,36 \text{ \AA}$ (s schw) und $1,97 \text{ \AA}$ (s schw) als Linien des Muskowit (Illit) (5).

Die Indizierung aller Interferenzen konnte ohne Schwierigkeit durchgeführt werden. Die Berechnung der $\sin^2 \varphi$ -Werte für alle möglichen hkl erfolgte nach der für das monokline System geltenden Formel. Denn der grundsätzliche Aufbau der Silikatschichtpakete — wie im Pyrophyllit (7) (8) und im Glimmer (13) — aus zwei Si_2O_5 -Schichten, welche eine Hydrargillitschicht umgeben, ist als gesichert anzusehen; und solch ein Schichtpaket hat monoklin-holoedrische Symmetrie. Der Aufbau einer rhombischen Struktur, wie es Hofmann, Endell und Wilm (11) und Maegdefrau (16) vorgeschlagen haben, ist nicht möglich, worauf auch v. Engelhardt (4) hinwies. Übrigens ist der von Maegdefrau und Hofmann (16) in Fig. 3 und Tabelle IX angegebene Elementarkörper des Silikatschichtpaketes keineswegs rhombisch, sondern monoklin, so daß die Bezeichnung als rhombisch wohl auf einem Irrtum beruhen dürfte.

$$\text{Es ergab sich } a_0 = \frac{b}{\sqrt{3}} = 5,16,$$

$$b_0 = 8,94, \text{ berechnet aus } d_{000} = 1,49 \text{ \AA};$$

als einzige Identitätsperiode in Richtung der c -Achse ergab sich das sogenannte „ c_0 “ = 6,49, berechnet aus $d_{003} = 2,13 \text{ \AA}$. In Analogie zum Pyrophyllit wurde ein Winkel von $\beta = 100^\circ$ angenommen.

Die beobachteten und berechneten Netzebenenabstände und die vorgeschlagene Indizierung sind aus Tabelle I ersichtlich. Berücksichtigt man, daß die Linien z. T. sehr schwach und nicht scharf sind, so kann die Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Werten gut genannt werden.

Während alle von Maegdefrau und Hofmann angegebenen Linien auch als $hk0$ bzw. $00l$ -Interferenzen indiziert werden können, lassen einige neu beobachtete Linien nur eine Deutung als hkl zu. Damit ist bewiesen, daß sich die Schichtpakete nicht wie Kreuzgitter verhalten.

Hofmann und Mitarbeiter (12) (16) glaubten an einigen $hk0$ -Interferenzen den für Kreuzgitterlinien typischen langsameren Abfall der Intensität nach größeren Glanzwinkeln beobachten zu können. Als solche Interferenzen sind aus den von ihnen abgebildeten Photometerkurven der mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung aufgenommenen Pulveraufnahmen besonders die Linien bei $d = 2,56$ und bei $1,69 \text{ \AA}$ zu erkennen. Aufnahmen mit $\text{Fe}_{K\alpha}$ -Strahlung ergeben jedoch, daß es sich hierbei nicht um jeweils eine Interferenz handelt, sondern das jeweils zwei engbenachbarte Linien zusammenfallen, von denen besonders in einem Falle die äußere schwächer als die innere ist. Dieses sind die Interferenzen bei $2,55$ und $2,47$ bzw. $1,69$ und $1,655 \text{ \AA}$. So wird also der Abfall der Intensität nach außen nur vorgetäuscht,

Tabelle I. Interferenzen des Montmorillonits.
(Intensitäten der Pulveraufnahme ohne Textureffekt).

d_{hkl} beob. nach Maegdefrau und Hofmann	Int.	in Å		λ_{hkl}
		d_{hkl} beob.	berechnet	
9,5 bis ca. 20	s st	9,5 bis ca. 20	—	001
5,90	schw	6,4	6,39	001
—	s schw	5,05	5,08	100
4,45	st	4,42	{ 4,42 4,47	110 020
2,97 ¹⁾	m	3,18 ¹⁾	3,196	002
—	s schw	2,83	2,84	121
2,56	st	2,55	{ 2,54 2,57	200 130
—	m schw	2,47	2,45	210
2,235	schw	2,25	2,24	040
—	schw	2,13	2,13	003
—	s schw	1,88	1,91	141
—	s schw	1,82	{ 1,82 1,83	113 042
1,69	m	1,69	{ 1,69 1,70	300 150 222
—	m	1,655	{ 1,66 1,67	310 142
1,495	st	1,49	{ 1,49 1,50	060 213 024
—	schw	1,38	{ 1,38 1,37 1,39	312 053 331
1,29	m	1,285	{ 1,287 1,285	153 260
1,245	m schw	1,24	{ 1,239 1,239 1,245	170 261 214
1,13	s schw	1,12	{ 1,119 1,118 1,117	360 431 080
1,04	s schw	1,035	{ 1,036 1,036	450 026
0,98	schw	0,975	{ 0,975 0,975	190 273
0,86	schw	0,866	{ 0,867 0,857	066 390 (?)

1) schwankt; bei unseren Aufnahmen von 3,08—3,23 Å.

und damit verliert die Beobachtung eines anscheinenden Intensitätsabfalls bei $hk0$ -Interferenzen ihre Bedeutung als Stütze für die Kreuzgitterstruktur.

Andererseits wird durch das Auftreten von hkl -Interferenzen gezeigt, daß zweidimensionale Schichten einer gewissen Dicke (Kreuzschichten), bei denen die Dicke durch eine einzige Identitätsperiode begrenzt ist, tatsächlich sich in dieser Hinsicht wie Raumgitter verhalten. Die Intensitätsverteilung jedoch dürfte sich in solch einer Kreuzschicht von einem dreidimensionalen Raumgitter unterscheiden. Da die theoretischen Grundlagen für eine derartige Intensitätsrechnung bisher fehlen, konnte sie noch nicht durchgeführt werden.

Daß die hkl -Interferenzen und damit auch alle beobachteten Interferenzen den einzelnen Schichtpaketen und nicht einem kristallographisch geordneten Verband von Schichtpaketen zuzuschreiben sind, ergibt sich aus der Tatsache, daß alle Interferenzen (mit Ausnahme der andersartigen innersten $(00I)$) ihre Lage unverändert beibehalten, wenn die Schichtpakete infolge Quellens ihren Abstand voneinander ändern.

Hieraus ergibt sich auch eine Aussage über den Ordnungszustand der Schichtpakete zueinander. Daß diese in Richtung der c -Achse parallel liegen, ist durch das Auftreten der innersten veränderlichen $(00I)$ -Interferenz erwiesen. Über die Frage der Ordnung in Richtung der a - und b -Achse aber stehen sich zwei Ansichten gegenüber: Hofmann und Mitarbeiter (12) (16) meinen, »daß die Silikatschichten (Schichtpakete) keine Ordnung in Richtung der a - und b -Achse zueinander haben oder daß diese Ordnung, wenn sie zwischen direkt übereinanderliegenden Silikatschichten besteht, im Kristall längs der Schichtnormalen keine periodische Wiederholung findet«. Hendricks und Roß (10) meinen dagegen aus optischen und röntgenographischen Versuchen folgern zu können, »daß die Schichtpakete eine ziemlich regelmäßige (kristallographische) Anordnung zueinander haben«.

Aus unserer Vorstellung muß aber geschlossen werden, daß eine kristallographische Ordnung nicht besteht, da sonst mit der Quellung sich verändernde hkl -Interferenzen auftreten müßten. — Aber deshalb braucht die Anordnung noch nicht völlig regellos zu sein. Das wäre auch schwer einzusehen. Vielmehr liegt es nahe anzunehmen, daß das zwischen den Silikatpaketen gelagerte Wasser in Schichten vorliegt, was von Hendricks und Jefferson (9) vorgeschlagen wurde. Diese Wasserschichten sollen ihre Stabilität von der Anziehung erhalten, die einerseits in der Schichtebene selbst zwischen H - und O -Atomen der Wassermoleküle angenommen wird und andererseits zwischen H -Atomen der Wassermoleküle

und benachbarten *O*-Ionen der Silikatschichten. Die Wasserschichten sollen Sechsecknetze mit einer Kantenlänge von 3 Å darstellen. Sie hätten damit gerade dieselben Dimensionen in *a*- und *b*-Richtung wie die Sechsecknetze der Silikatpakete.

Es ist durchaus denkbar, daß solche Wassersechsecknetze, die sich untereinander und mit den Silikatschichten verzahnen, auch die Schichtpakete des Montmorillonits miteinander verbinden. (Hierauf weisen auch Hofmann und Hausdorf (12) hin.) Die Ordnung übereinander wäre dann so zu denken, daß jeweils 1 Sechsering der einen Schicht über einem Sechsering der anderen läge. Durch gegenseitige Drehung der Schichtpakete in der Schichtebene ergeben sich dann verschiedene Lagen zueinander, die wohl in statistischer Folge auftreten. Es wären demnach die Schichtpakete zwar nicht mehr kristallographisch zueinander geordnet, aber sie wären über das Bindeglied der Wassersechsecknetze dennoch in einer Art Ordnung begriffen; in einer Ordnung, die eine gewisse gegenseitige Bindung gewährleistet.

Es muß aber mit Hofmann und Hausdorf (12) darauf hingewiesen werden, daß durch Wärmeschwingungen und durch Diffusion der Wassermoleküle und der zum Teil zwischen den Schichtebenen liegenden adsorbierten Kationen sicherlich die Anordnung der Wassermoleküle im Netz stark gestört werden wird. — Man kann also über den Grad der Ordnung der Schichtpakete in Richtung der *a*- und *b*-Achse noch nichts Bestimmtes aussagen.

Zusammenfassung.

Die Struktur des Montmorillonits wurde an Pulver- und Texturaufnahmen überprüft. Hierbei ergab sich:

1. Die Intensitätsberechnung der von Maegdefrau und Hofmann vorgeschlagenen (001)-Interferenzen steht nicht im Einklang mit neuen Beobachtungen. Es wird die dortige Indizierung der (001), insbesondere die sprunghafte Indizierung der Interferenz bei 3 Å als (00*x*), wobei je nach dem Quellungsgrad $x = 3-7$ sein soll, abgelehnt.

2. Infolge Auffindens von *hkl*-Interferenzen ist die Annahme einer Kreuzgitterstruktur für den Montmorillonit nicht mehr haltbar. Bekräftigt wird dieser Schluß durch die Feststellung, daß der von Hofmann und Mitarbeitern beobachtete sanftere Abfall der Intensität einiger *hk0*-Interferenzen, der typisch für Kreuzgitter wäre, nur scheinbar vorhanden ist; denn in Wirklichkeit handelt es sich um Doppellinien.

3. Ein neuer Strukturvorschlag wird gemacht, wonach mit Ausnahme der innersten variablen Interferenz, alle anderen unveränderlichen Linien

als Interferenzen einzelner Schichtpakete gedeutet werden. Solch Schichtpaket hat unendliche Ausdehnung nur in der a - und b -Richtung; in der c -Richtung ist es begrenzt durch eine einzige Identitätsperiode $\kappa_0 = 6,49 \text{ \AA}$. Die Schichtpakete liefern (001)- und auch hkl -Interferenzen, welche ihre Lage mit dem Quellungsgrad des Montmorillonits nicht ändern. Denn die Schichtpakete ändern sich ja während des Quellens nicht; es ändert sich nur ihr gegenseitiger Abstand. Da dieses Verhalten für die kristallographische Terminologie neu ist, wird die innerste Interferenz, welche den variablen Schichtpaketabstand bezeichnet, neuartig mit (001) benannt.

Über die Anordnung der Schichtpakete in Richtung der Schichtnormalen läßt sich bisher nur aussagen, daß eine kristallographische Orientierung nicht vorliegt.

4. Die Indizierung der Röntgeninterferenzen als Reflexe monokliner Schichtpakete (Kreuzschichten) mit $a_0 = 5,16$; $b_0 = 8,94$; $\kappa_0 = 6,49$ und $\beta = 100^\circ$ ist aus Tabelle I ersichtlich. Die Übereinstimmung von beobachtetem und berechnetem d_{hkl} ist gut.

Herrn Professor Correns und Herrn Professor Laves bin ich für ihren Rat zu besonderem Dank verpflichtet.

Schrifttum.

- (1) W. F. Bradley, Grim, Clark, Z. Kristallogr. (A) **97** (1937) 216.
- (2) C. W. Correns und Mehmel, Z. Kristallogr. (A) **94** (1936) 337.
- (3) W. v. Engelhardt, Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. **21** (1937) 276.
- (4) W. v. Engelhardt, Z. Kristallogr. (A) **104** (1942) 142.
- (5) R. H. Grim, Bray und Bradley, Amer. Mineralogist **22** (1937) 821.
- (6) R. H. Grim, J. Sedim. Petrol. **4** (1934) 45.
- (7) J. W. Gruner, Z. Kristallogr. (A) **88** (1934) 412.
- (8) St. B. Hendricks, Z. Kristallogr. (A) **99** (1938) 264.
- (9) St. B. Hendricks und Jefferson, Amer. Mineralogist **23** (1938) 863.
- (10) St. B. Hendricks und Roß, Z. Kristallogr. (A) **100** (1939) 251.
- (11) U. Hofmann, Endell und Wilm, Z. Kristallogr. (A) **86** (1933) 340.
- (12) U. Hofmann und Hausdorf, Z. Kristallogr. (A) **104** (1942) 265.
- (13) W. W. Jackson und West, Z. Kristallogr. (A) **76** (1931) 211.
- (14) F. Laves, Z. Kristallogr. (A) **90** (1935) 279.
- (15) F. Laves, Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. **19** (1935) 33.
- (16) E. Maegdefrau und Hofmann, Z. Kristallogr. (A) **98** (1937) 299.
- (17) M. Mehmel, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **23** (1939) 91.
- (18) G. Nagelschmidt, Z. Kristallogr. (A) **87** (1934) 120.

Aus dem Mineralogisch-petrographischen und Sedimentpetrographischen Institut der Universität Göttingen.

Eingegangen am 3. Mai 1943.

Über einen geometrischen Satz von Wulff für die Gleichgewichtsform von Kristallen.

Von Alexander Dinghas, Berlin.

1. Einleitung. In einer Arbeit, welche vor kurzem in dieser Zeitschrift unter ähnlichem Titel veröffentlicht wurde, hat Herr von Laue¹⁾ einen einfachen und interessanten Beweis für einen Satz von Wulff²⁾ über die Gleichgewichtsform von Kristallen gegeben, der seinerseits als eine geometrische Interpretation und Vertiefung einer Aussage von Gibbs³⁾ und Curie⁴⁾ aufgefaßt werden kann. Danach ist die Gleichgewichtsform eines Kristalls dadurch charakterisiert, daß dort der Ausdruck

$$\Phi = F_1 \sigma_1 + F_2 \sigma_2 + \dots + F_n \sigma_n \quad (1. 1)$$

bei konstantem Volumen des Kristalls ein Extremum bzw. ein Minimum wird. Dabei bedeutet σ_i die freie Energie der Seitenflächen \mathfrak{F}_i des Kristalls pro Flächeneinheit und F_i den Inhalt von \mathfrak{F}_i . Φ ist dann die gesamte freie Energie der Oberfläche des Kristalls.

Die Vertiefung von Wulff lautet nun: Das Minimum der freien Oberflächenenergie Φ wird, bei gegebenem Volumen des Kristalls für ein Polyeder \mathfrak{P}_n^* erreicht, das folgende Eigenschaft besitzt: Es gibt im Innern von \mathfrak{P}_n^* einen Punkt O , so daß die Entfernung h_i der Seitenfläche \mathfrak{F}_i von \mathfrak{P}_n^* von O proportional zu σ_i ist. Der Proportionalitätsfaktor läßt sich allerdings durch die Vorgabe des Volumens V des Polyeders sofort bestimmen.

Will man die notwendigen Bedingungen für das Vorkommen eines Extremums von Φ aufstellen, so läßt der Beweis von Herrn von Laue, der als Unbekannten gerade die Entfernungen der Seitenflächen des Polyeders von einem geeigneten im Innern von ihm liegenden Punkt nimmt, an Eleganz und Einfachheit nichts zu wünschen übrig. Diese (und alle dort angeführten Methoden mit Ausnahme der Minkowskischen) können jedoch schwer eine direkte Abschätzung $\Phi - \Phi_{\min}$ (oder einer äquivalenten Ungleichung) geben. Für den Spezialfall $\sigma_i = \text{konst.}$ scheint die geeigneteste Methode dafür die Minkowskische zu sein, die auch von Herrn von Laue erwähnt worden ist.

1) M. v. Laue, Z. Kristallogr. **105** (1943) 124.

2) G. Wulff, Z. Kristallogr. **34** (1901) 449.

3) J. W. Gibbs, Transact. of the Connecticut Acad. **3** (1875—1878).

4) P. Curie, Bull. Soc. minéralog. de France **8** (1885) 145.

Ich möchte nun in dieser Arbeit zeigen, daß tatsächlich die geometrischen Untersuchungen von Minkowski¹⁾ über die lineare Kombination von konvexen Körpern einen rein geometrischen Beweis auch des allgemeinen Wulffschen Satzes (mit beliebigen σ_i) liefern, der nicht nur die Existenz eines Polyeders \mathfrak{P}_n^* nachweist (das die erste Variation von Φ zu Null macht), sondern direkt zeigt, daß jedem anderen Polyeder \mathfrak{P} tatsächlich ein größeres Φ entspricht. Ein besonderer Vorteil der Minkowskischen Methode ist allerdings auch der, daß sie über die Anzahl der Seitenflächen des Vergleichspolyeders \mathfrak{P} nicht die einschränkende Annahme macht, daß \mathfrak{P} genau dieselbe Anzahl von Seitenflächen besitzt wie $\mathfrak{P}^{*2)}$. Vielmehr werden hier auch Polyeder \mathfrak{P} zugelassen, die weniger Seitenflächen als \mathfrak{P}_n^* besitzen, und zwar in einer später klarer auseinanderzusetzenden Weise.

Ich möchte hier betonen, daß vom mathematischen Standpunkt die vorliegende Arbeit kein großes Interesse bietet, da alle hier angegebenen Sätze Spezialfälle eines bekannten Satzes, des sogenannten Brunn-Minkowskischen Satzes, sind. Jedoch hielt ich es für lohnend, angesichts der Wichtigkeit des Wulffschen Satzes, einen Beweis zu geben, der nur auf den Spezialfall desselben für Polyeder zugeschnitten ist und nichts von den allgemeinen (und mathematisch nicht sehr geschulten Physikern unzugänglichen) Theorien benutzt. Deswegen entwickle ich nochmals Beweise von Sätzen, die teils bekannt sind. Der einzige mathematisch interessante Punkt ist vielleicht der, daß zum Beweis des Brunn-Minkowskischen Satzes ein elegantes Verfahren benutzt wird, das auf einen Gedanken von Erhard Schmidt zurückgeht.

Herrn Professor von Laue möchte ich hier zum Schluß meinen größten Dank aussprechen, und zwar nicht nur für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, sondern auch für die Anregung zu dieser Arbeit. Ohne die Gespräche, die ich mit ihm über den Wulffschen Satz geführt habe, wäre diese Arbeit höchstwahrscheinlich niemals zustande gekommen.

§ 1. Grundlegende Tatsachen.

2. Zulässige Polyeder. Wir legen ein rechtwinkliges Koordinatensystem $Oxyz$ zugrunde und betrachten n ($n \geq 4$) Einheitsvektoren $\vec{ON}_i = n_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$), die folgende Eigenschaften besitzen:

1) Für Literatur vgl. Anmerkung 1, S. 306.

2) Diese einschränkende Annahme wird bei allen Beweisen gemacht (auch bei demjenigen von Herrn v. Laue), welche die Aufgabe als eine gewöhnliche Minimumsaufgabe auffassen.

1. Unter den n_i gibt es mindestens drei Einheitsvektoren, die linear unabhängig sind.

2. Es gibt mindestens ein System $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ von positiven Zahlen, welche die Eigenschaft besitzen, daß die Summe

$$\lambda_1 n_1 + \lambda_2 n_2 + \dots + \lambda_n n_n$$

verschwindet. Es ist leicht zu sehen, daß diese beiden Voraussetzungen die Existenz von konvexen Polyedern sichern, die n oder weniger Seitenflächen besitzen und deren äußere Normalen sich unter den Vektoren n_i befinden. Bezeichnet man nämlich¹⁾ die Koordinaten von n_i mit a_i, b_i, c_i , so definieren zunächst die Ungleichungen

$$a_i x + b_i y + c_i z - 1 \leq 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.1)$$

ein konvexes Polyeder \mathfrak{P} , dessen Seitenflächen auf den Ebenen E_i $a_i x + b_i y + c_i z = 1$ liegen und welche die Kugel $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ berühren²⁾.

Nun stellt die positive Größe $p_i = 1 - a_i x - b_i y - c_i z$ die Länge des vom Punkte $P(x, y, z)$ auf die Ebene E_i gefällten Perpendikels dar, und es folgt daraus, mit Rücksicht auf die Gleichung $\sum_1^n \lambda_i n_i = 0$

$$\sum_1^n \lambda_i p_i = \sum_1^n \lambda_i > 0. \quad (2.2)$$

Es seien nun n_i, n_r, n_t die 3 nach 1. existierenden linear unabhängigen Normalrichtungen. Aus (2.2) folgt, da $\lambda_i, \lambda_r, \lambda_t > 0$ sind, daß die Maximalentfernungen m_i, m_r, m_t eines Punktes von \mathfrak{P} von E_i, E_r, E_t ebenfalls beschränkt sind. Konstruiert man dann die zu E_i, E_r, E_t parallele Ebene E'_i, E'_r, E'_t in den Entfernungen m_i, m_r, m_t (nach der Richtung der inneren Normalen), so liegt offenbar \mathfrak{P} innerhalb der durch diese 6 Ebenen bestimmten (und nach 1) nicht ausgearteten Parallelepipeds. Somit ist bewiesen, daß \mathfrak{P} sich nicht ins Unendliche erstreckt.

3. Um weitere zulässige Polyeder zu konstruieren, betrachten wir die n »Halbräume«

$$a_i x + b_i y + c_i z - r_i \leq 0 \quad (r_i \geq 0, i = 1, 2, \dots, n). \quad (3.1)$$

1) Minkowski, Gesammelte Abhandlungen, Teubner, Leipzig 1911, Bd. II.

2) Jede Ungleichung (2.1) definiert nämlich den Halbraum, der den Nullpunkt enthält. Die Gesamtheit aller Punkte (x, y, z) , die sämtlichen Ungleichungen (2.1) genügen, ist demnach ein konvexes Polyeder, das mit zwei Punkten $P'(x', y', z')$ und $P''(x'', y'', z'')$ auch jeden Punkt der durch P', P'' definierten Strecke $P'P''$ enthält. Zu beweisen bleibt noch, daß dieser konvexe Bereich sich nicht ins Unendliche erstreckt.

Jeder dieser Halbräume wird begrenzt durch die Ebene $a_i x + b_i y + c_i z - r_i = 0$ und enthält den Koordinatenanfang. Die Gesamtheit aller Punkte des Raumes, die allen diesen Halbräumen angehören, ist wieder ein konvexes Polyeder $\mathfrak{P}_{r_1, r_2, \dots, r_n}$, das n oder weniger Seitenflächen von nicht verschwindenden Inhalten haben kann. Nimmt man $r_i \geq 0$, so kann $\mathfrak{P}_{r_1, \dots, r_n}$ zu einem ebenen konvexen Polygon ausarten bzw. zu einer Strecke zusammenschrumpfen oder auch mit dem Nullpunkt zusammenfallen.

Im folgenden nehmen wir durchweg $r_i > 0$ und bezeichnen kurz das zugehörige Polyeder $\mathfrak{P}_{r_1, r_2, \dots, r_n}$ mit \mathfrak{P}_r . Daß dieses Polyeder ebenfalls im Endlichen liegt, ist klar. Denn ist $r = \text{Max}\{r_1, \dots, r_n\}$, so liegt \mathfrak{P}_r innerhalb desjenigen Polyeders, das durch Dilatation des vorhin betrachteten Polyeders \mathfrak{P} um den Koordinatenanfang im Verhältnis $r:1$ entsteht. Außer diesem zulässigen »beliebigen« Polyeder \mathfrak{P} , betrachten wir auch »Extremalpolyeder«, die dadurch definiert sind, daß die Zahlen $r_i = \lambda \sigma_i$ sind, wobei λ einen zuerst willkürlichen positiven Proportionalitätsfaktor bedeutet. Solche Polyeder bezeichnen wir im folgenden mit \mathfrak{P}_λ^* . Ist $\lambda = 1$, so schreiben wir \mathfrak{P}_σ^* an Stelle von \mathfrak{P}_λ^* . Wir nehmen noch an, das dieses mit Hilfe der freien Energien \mathfrak{P}_σ^* konstruierte Polyeder genau n Seitenflächen besitzt.

§ 2. Eine Brunn-Minkowskische Ungleichung für zwei zulässige Polyeder.

4. Der Hauptsatz. Wir betrachten jetzt ein beliebiges zulässiges Polyeder \mathfrak{P} , sowie ein »Extremalpolyeder« \mathfrak{P}_λ^* , und bezeichnen mit V, F_i das Volumen bzw. die Seitenflächeninhalte von \mathfrak{P} , und mit V^*, F_i^* die entsprechenden Größen von \mathfrak{P}_λ^* .

Dann behauptet der gleich zu beweisende Hauptsatz dieser Arbeit: Es gilt

$$\frac{(\sum F_i \sigma_i)^3}{V^3} \geq \frac{\left(\sum_1^n F_i^* \sigma_i\right)^3}{V^{*3}}, \quad (4.1)$$

und das Gleichheitszeichen tritt nur dann ein, wenn \mathfrak{P} ein \mathfrak{P}_λ^* ist.

Daß aus dieser Ungleichung die gesuchte Extremaleigenschaft folgt, ist trivial. Denn wählt man in den Gleichungen $h_i = \lambda \sigma_i$ den Proportionalitätsfaktor λ so, daß $V^* = V$ wird, so wird, wenn man die Seitenflächeninhalte des neuen Polyeders wieder mit F_i^* bezeichnet,

$$\sum_i F_i \sigma_i \geq \sum_1^n F_i^* \sigma_i, \quad (4.2)$$

was den Inhalt des Wulffschen Satzes ausmacht.

Wir werden gleich sehen, daß die Ungleichung (4. 1) eine Folgerung einer allgemeinen Brunn-Minkowskischen Ungleichung ist, die für die zwei Polyeder \mathfrak{P}_r und \mathfrak{P}_h^* gilt.

5. Der Schmidtsche Beweis der Brunn-Minkowskischen Ungleichung¹⁾. Wir legen im folgenden ein Polyeder \mathfrak{P}_r sowie ein bestimmtes Polyeder \mathfrak{P}_h^* zugrunde und bilden gleichzeitig das innere beider Polyeder auf den durch die Gleichungen

$$0 < u < 1, \quad 0 < v < 1, \quad 0 < w < 1 \quad (5. 1)$$

definierten Kubus Q . Diese Abbildung wird folgendermaßen durchgeführt: Es sei zuerst $R(\varrho, \sigma, \tau)$ ein beliebiger Punkt von \mathfrak{P}_r , der nicht auf dessen Oberfläche liegt. Wir legen durch R die zur x -Achse senkrechte Ebene E_ϱ und bezeichnen den Schnitt von E_ϱ und \mathfrak{P}_r mit \mathfrak{S}_ϱ . Ist dann $P(x, y, z)$ ein Punkt von \mathfrak{P}_r , so setzen wir

$$u = \frac{1}{V} \int_{\varrho}^x v(\varrho) d\varrho, \quad (5. 2)$$

wobei allgemein $v(\varrho)$ den Inhalt von \mathfrak{S}_ϱ bedeutet und c das Minimum von ϱ , wenn R das Polyeder \mathfrak{P}_r durchläuft²⁾. Es ist klar, daß wenn R nicht auf der Oberfläche von \mathfrak{P}_r liegt, u eine Zahl zwischen 0 und 1 ist. Da ferner u offenbar eine stetige und stetig differenzierbare monotone Funktion von x ist, so ist umgekehrt x eine monotone ebenfalls differenzierbare Funktion von u und man kann schreiben $x = x(u)$. Nun betrachten wir auf dem Schnitt \mathfrak{S}_ϱ die zur xy -Ebene senkrechte Gerade $G_{\varrho\sigma}$ durch R und es sei $s(\varrho, \sigma)$ die Länge der Strecke $\mathfrak{S}_{\varrho\sigma}$ von $G_{\varrho\sigma}$, die in \mathfrak{S}_ϱ liegt. Wir setzen dann für $R(x, y, z)$

$$v = \frac{1}{v(x)} \int_{c_x}^y s(x, \sigma) d\sigma. \quad (5. 3)$$

1) Nach einer mündlichen Mitteilung von Herrn Professor Erhard Schmidt. Das Beweisverfahren ist natürlich auch auf den allgemeinen Fall zweier beliebigen konvexen Körper anwendbar sowie auf den Fall eines beliebigen Körpers und einer Kugel. Ich habe hier dem Schmidtschen Beweis eine Form gegeben, die dem Physiker verständlicher sein dürfte (dafür mathematisch länger ist). Der ursprüngliche Schmidtsche Beweis benutzt keine Parameter u, v, w , sondern arbeitet direkt mit x, y, z bzw. ξ, η, ζ .

2) Die geometrische Bedeutung von u ist folgende: Es sei V_x das Volumen desjenigen Teiles von \mathfrak{P}_r , der links von \mathfrak{S}_x liegt. Dann ist $u = \frac{V_x}{V}$. Analoges gilt für \mathfrak{P}_h^* . Der wichtigste Punkt des Gedankens von Brunn-Minkowski liegt, wie wir später sehen werden, in der Zuordnung von Schnitten \mathfrak{S}_x von \mathfrak{P}_r bzw. \mathfrak{S}_{x^*} von \mathfrak{P}_h^* , welche dasselbe u liefern.

c_x ist wieder das Minimum von σ , wenn $R \in \mathfrak{S}_e$ durchläuft und dieses Minimum hängt natürlich von x ab.

Schließlich setzen wir

$$w = \frac{1}{s(x, y)} \int_{c_{xy}}^x d\tau, \quad (5.4)$$

wobei c_{xy} das Minimum von τ bedeutet, wenn der Punkt $R(x, y, z) \in \mathfrak{S}_{xy}$ durchläuft.

Hier ist v bei konstantem x eine monoton zunehmende (und stetig differenzierbare) Funktion von y und w (bei konstanten x, y) eine monoton zunehmende (und stetig differenzierbare) Funktion von z . Daraus folgt wieder, daß $y = y(u, v)$ (bei konstantem u) und $z = z(u, v, w)$ (bei konstanten u, v) monoton wachsende und differenzierbare Funktionen von v bzw. w sind.

Somit ist auch das Innere von \mathfrak{P} , auf die Punkte des offenen Kubus Q eindeutig abgebildet.

Die Abbildung von \mathfrak{P}_h^* auf Q geschieht auf ganz ähnliche Art. Schreibt man hier für die Koordinaten eines Punktes von \mathfrak{P}_h^* , x^*, y^*, z^* an Stelle von x, y, z , so setzen wir dann

$$u = \frac{1}{V^*} \int_{z^*}^{x^*} v^*(\varrho) d\varrho, \quad v = \frac{1}{v^*(x^*)} \int_{c^* x^*}^{y^*} s^*(x^*, \sigma) d\sigma, \\ w = \frac{1}{s^*(x^*, y^*)} \int_{c^* x^* y^*}^{z^*} d\tau, \quad (5.5)$$

wobei alle Größen mit $*$ die entsprechende Bedeutung besitzen wie vorhin. Die Monotonieeigenschaften von $x^*(u)$, $y^*(u, v)$ und $z^*(u, v, w)$ sind hier natürlich mit den Monotonieeigenschaften von $x(u)$, $y(u, v)$ und $z(u, v, w)$ identisch.

6. Die Transformation von \mathfrak{P} , und der Brunn-Minkowski'sche Satz.

Wir üben jetzt auf das Innere \mathfrak{P}' von \mathfrak{P} , folgende Transformation aus

$$\xi = x + x^*, \quad \eta = y + y^*, \quad \zeta = z + z^*, \quad (6.1)$$

wobei x, y, z bzw. x^*, y^*, z^* an Stelle von $x(u), y(u, v), z(u, v, w)$ bzw. $x^*(u), y^*(u, v), z^*(u, v, w)$ geschrieben worden ist. \mathfrak{P}' geht in einen Körper T über, der, wie gleich gezeigt werden wird, in einem Polyeder enthalten ist, dessen Volumen leicht auszurechnen ist.

Man betrachte nämlich irgendeinen Punkt P von \mathfrak{P} , und konstruiere um P das zu \mathfrak{P}_h^* kongruente Polyeder $\mathfrak{P}_h^*(P)$ mit denselben Normal-

richtungen. $\mathfrak{P}_h^*(P)$ entsteht also durch eine einfache Translation aus \mathfrak{P}_h^* , wobei der »Mittelpunkt« O von \mathfrak{P}_h^* zum Punkte P kommt. Läßt man jetzt P das ganze Polyeder beschreiben, so überstreicht $\mathfrak{P}_h^*(P)$ ein Polyeder $\overline{\mathfrak{P}}_{r,h}$ (Fig. 1), in dem offenbar T enthalten ist. Denn betrachten wir z. B. einen Punkt ξ, η, ζ von T und nennen P den Punkt in (6. 1) mit den Koordinaten x, y, z , so liegt ξ, η, ζ im Polyeder $\mathfrak{P}_h^*(P)$. Bezeichnet dann \overline{V}_h das Volumen von $\overline{\mathfrak{P}}_{r,h}$, so wird danach

$$\overline{V}_h \geq \int_T d\xi d\eta d\zeta \geq \int_{Q_e} \frac{\partial(\xi, \eta, \zeta)}{\partial(u, v, w)} du dv dw, \quad (6. 2)$$

wobei im letzten Integral Q_e irgendeinen abgeschlossenen Würfel

$$\varepsilon \leq u \leq 1 - \varepsilon, \quad \varepsilon \leq v \leq 1 - \varepsilon, \quad \varepsilon \leq w \leq 1 - \varepsilon \quad (0 > 2\varepsilon > 1) \quad (6. 3)$$

bedeutet¹⁾.

Nun ist es leicht, eine Abschätzung von \overline{V}_h nach unten zu finden. Denn da die ξ, η, ζ als Funktionen von u, v, w von der Form

$$\xi = \xi(u), \quad \eta = \eta(u, v), \quad \zeta = \zeta(u, v, w)$$

sind, so ist, wie man leicht nachprüft,

$$\frac{\partial(\xi, \eta, \zeta)}{\partial(x, y, z)} = \frac{\partial \xi}{\partial u} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial v} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial w}.$$

Andererseits folgt aus (5. 2), (5. 3), (5. 4) und (5. 5)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial u} &= \frac{V}{v(x)} + \frac{V^*}{v^*(x^*)} = a_1 + b_1 \\ \frac{\partial \eta}{\partial v} &= \frac{v(x)}{s(x, y)} + \frac{v^*(x^*)}{s^*(x^*, y^*)} = a_2 + b_2 \\ \frac{\partial \zeta}{\partial w} &= s(x, y) + s^*(x^*, y^*) = a_3 + b_3, \end{aligned} \quad (6. 4)$$

und es gilt

$$a_1 a_2 a_3 = V, \quad b_1 b_2 b_3 = V^*. \quad (6. 5)$$

Mittels (6. 4) wird nun

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\xi, \eta, \zeta)}{\partial(u, v, w)} &= a_1 a_2 a_3 + (a_1 b_2 a_3 + a_2 b_3 a_1 + a_3 b_1 a_2) + (b_1 a_2 a_3 + \\ &\quad + b_2 a_3 a_1 + b_3 a_1 a_2) + b_1 b_2 b_3. \end{aligned} \quad (6. 6)$$

1) Es empfiehlt sich hier bei dem transformierten Integral Q_e an Stelle von Q zu nehmen, da man über die partiellen Ableitungen von ξ, η, ζ auf dem Rande von Q nichts weiß.

Beachtet man jetzt, daß das arithmetische Mittel dreier Zahlen mindestens so groß wie ihr geometrisches Mittel¹⁾ ist (und nur dann gleich, wenn alle drei Zahlen miteinander gleich sind), so folgt daraus mit Rücksicht auf (6. 5)

$$\frac{\partial(\xi, \eta, \zeta)}{\partial(u, v, w)} \geq V + 3 V^{\frac{2}{3}} V^{*\frac{1}{3}} + 3 V^{\frac{1}{3}} V^{*2\frac{2}{3}} + V^* = (\sqrt[3]{V} + \sqrt[3]{V^*})^3.$$

Somit wird in (6. 2) für jedes $\varepsilon > 0$

$$V_h \geq (\sqrt[3]{V} + \sqrt[3]{V^*})^3 (1 - 2\varepsilon)^3.$$

Läßt man hier $\varepsilon \rightarrow 0$ streben, so wird

$$\bar{V}_h \geq (\sqrt[3]{V} + \sqrt[3]{V^*})^3$$

oder

$$\sqrt[3]{\bar{V}_h} \geq \sqrt[3]{V} + \sqrt[3]{V^{*2}}. \quad (6. 7)$$

Diese Ungleichung ist ein Spezialfall (für Polyeder) einer allgemeinen Brunn-Minkowskischen Ungleichung für zwei beliebige konvexe Körper und bildet den Zugang zu den in Nr. 4 angeführten Ungleichungen. Wir werden gleich sehen, daß diese Ungleichungen durch Grenzübergang daraus entstehen.

§ 3. Beweis des Wulffschen Satzes.

7. Beweis der fundamentalen Ungleichung (4. 1). Zuerst behaupten wir: Setzt man in \mathfrak{P}_h^* $h_i = \lambda \sigma_i$ und bezeichnet man mit F_i die Seitenflächeninhalte von \mathfrak{P}_r , so gilt

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{V_{\lambda \sigma} - V}{\lambda} = \sum_i F_i \sigma_i = \Phi. \quad (7. 1)$$

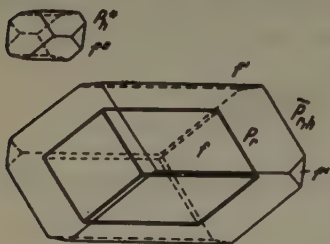
Zum Beweis dieser Behauptung bezeichnen wir mit $\mathfrak{F}_1, \dots, \mathfrak{F}_q$ ($q \leq n$) die Seitenflächen von \mathfrak{P}_r und mit F_1, \dots, F_q die entsprechenden Seitenflächeninhalte. Das Polyeder $\mathfrak{P}_{h,r}$ besitzt auf alle Fälle mindestens q Seitenflächen, $\mathfrak{F}'_1, \dots, \mathfrak{F}'_q$, die entsprechend zu $\mathfrak{F}_1, \dots, \mathfrak{F}_q$ parallel sind,

1) Nach einer mündlichen Mitteilung von Herrn Prof. von Laue folgt diese Ungleichung für drei positive Zahlen x_1, x_2, x_3 unmittelbar aus der Identität

$$x_1 + x_2 + x_3 - 3 \sqrt[3]{x_1 x_2 x_3} = \frac{1}{2} (\sqrt[3]{x_1} + \sqrt[3]{x_2} + \sqrt[3]{x_3}) \{ (\sqrt[3]{x_1} - \sqrt[3]{x_2})^2 + (\sqrt[3]{x_2} - \sqrt[3]{x_3})^2 + (\sqrt[3]{x_3} - \sqrt[3]{x_1})^2 \}.$$

2) Das hier geschilderte Verfahren ist natürlich ohne weiteres auch auf den allgemeinen Fall zweier beliebigen konvexen Körpern des n -dimensionalen Raumes anwendbar. Vgl. Anmerkung 1 S. 308.

kann aber wohl (und das ist im allgemeinen der Fall) auch Seitenflächen $\mathfrak{F}''_{s+1}, \dots, \mathfrak{F}''_n$ haben, die \mathfrak{P}_r nicht besitzt. Die Entfernung von \mathfrak{F}'_i ist, wie dies sofort einleuchtet, gleich $h_i = \lambda \sigma_i$, während zu jeder Seitenfläche \mathfrak{F}''_k eine Kante bzw. Ecke von \mathfrak{P}_r existiert, welche von dieser eine Entfernung h_k hat. Dabei ist h_k die Entfernung der zu \mathfrak{F}''_k parallelen



Seitenfläche von \mathfrak{P}^*_h von O . Daß eine solche Seitenfläche existieren muß, ist ebenfalls selbstverständlich.

Nun bezeichnet e diejenige Zahl, die folgendermaßen bestimmt ist: Beschreibt man um jeden Eckpunkt von \mathfrak{P}_r eine Kugel vom Radius e , so liegt jeder Eckpunkt von $\mathfrak{P}_{\lambda h, r}$ innerhalb von mindestens einer dieser Kugeln.

Daraus folgt unmittelbar, daß, wenn man λ als veränderlich und z. B. ≤ 1 annimmt, alle Punkte von $\mathfrak{P}_{\lambda h, r}$ innerhalb von Kugeln um die Eckpunkte von \mathfrak{P}_r mit dem Radius $e\lambda$ liegen.

Bedeutet dann s die Anzahl der Kanten l_i und k die Anzahl der Ecken von \mathfrak{P}_r , so gilt offenbar:

$$\lambda \sum_i F_i \sigma_i - \sum_k \pi e^2 \lambda^2 l_i - \frac{4\pi k}{3} e^3 \lambda^3 \leq V_{\lambda} - V \leq \lambda \sum_i F_i \sigma_i + \sum_i \pi e^2 l_i \lambda^2 + \frac{4\pi k}{3} e^3 \lambda^3.$$

Dabei wurde hier V_{λ} an Stelle von $V_{\lambda\sigma}$ geschrieben. Aus dieser Formel folgt durch Grenzübergang nach vorheriger Division durch λ die Behauptung (7.1) unmittelbar. Daß (7.1) die Fundamentalungleichung sofort zur Folge hat, ist einleuchtend. Man kann den Grenzübergang entweder direkt von (6.7) ausgehend durchführen oder von der Brunn-Minkowskischen Ungleichung. Die Benutzung dieser letzteren als Ausgangsungleichung ergibt, wenn man beachtet, daß $V^*_h = \lambda^3 V^*_\sigma$ ist,

$$\Phi = \sum_i F_i \sigma_i \geq 3 V^{\frac{1}{3}}_{\sigma} V^{\frac{2}{3}}_{\sigma^*}. \quad (7.2)$$

Geht man nun nicht von einem beliebigen \mathfrak{P}_r aus, sondern von einem bestimmten Extremalpolyeder \mathfrak{P}^*_h , so finden wir durch ganz analoge Überlegungen

$$\Phi^* = \sum_i F_i^* \sigma_i = 3 V^{\frac{1}{3}}_{h^*} V^{\frac{2}{3}}_{\sigma^*}. \quad (7.3)$$

Die Seitenflächeninhalte F_i^* sind hier natürliche Funktionen von $\lambda = \frac{h_i}{\sigma_i}$ ($i = 1, 2, \dots, n$). Durch Kombination von (7. 2), (7. 3) folgt

$$\frac{\sum F_i \sigma_i}{V^{\frac{1}{3}}} \geq \frac{\sum_1^n F_i^* \sigma_i}{V^{\frac{1}{3}}}, \quad (7. 4)$$

d. h. (4. 1), und durch die Wahl $\lambda^3 = \frac{V}{V_\sigma^*}$ wegen $V = V_\lambda^*$, die speziellere Ungleichung (4. 2), d. h.

$$\sum_i F_i \sigma_i \geq \sum_1^n F_i^* \sigma_i, \quad (7. 5)$$

die den Inhalt des Wulffschen Satzes ausmacht.

8. Das Gleichheitszeichen. Das Eintreten des Gleichheitszeichens in den zwei letzten Ungleichungen kann man am besten feststellen, wenn man von (6. 2) ausgeht, wobei wir noch $b_i = \lambda b_i^*$ ($i = 1, 2, 3$) schreiben, wenn wir unter b_1^*, b_2^*, b_3^* die für das Polyeder \mathfrak{P}_σ^* gebildeten Größen verstehen.

Aus

$$V_\lambda \geq \int_{Q_\sigma} (a_1 + \lambda b_1^*) (a_2 + \lambda b_2^*) (a_3 + \lambda b_3^*) du dv dw$$

und der Bedingung $\Phi = 3 V^{\frac{1}{3}} V^{\frac{1}{3}}$, finden wir dann mit Rücksicht auf (6. 6) und den dort benutzten Satz, wonach das arithmetische Mittel dreier Zahlen größer als das geometrische ist (und dann gleich, wenn alle drei Zahlen einander gleich sind), daß für das Eintreten des Gleichheitszeichens in (7. 4), (7. 5) die Proportion

$$\frac{a_1}{b_1^*} = \frac{a_2}{b_2^*} = \frac{a_3}{b_3^*} \quad (8. 1)$$

bestehen muß. Wegen $a_1 a_2 a_3 = V$, $b_1^* b_2^* b_3^* = V_\sigma^*$ und mit Rücksicht auf die Bedeutung der Größen a_i , b_i finden wir dann durch leichte Rechnungen, daß (8. 1) mit folgenden Bedingungen äquivalent sind:

$$\frac{s^s(x, y)}{s^s(x^*, y^*)} = \frac{v^3(x)}{v^3(x^*)} = \frac{V^3}{V^{*3}}, \quad (8. 2)$$

wobei noch die x, y bzw. x^*, y^* als Funktionen von u, v gedacht werden. An dem Extremalpolyeder ändert sich nichts, wenn wir im folgenden $V = V_\sigma$ nehmen, denn dies erfordert bloß eine Ähnlichkeitstransformation um den Nullpunkt. Macht man noch diese Voraussetzung, so folgt aus (8. 2) $v(x) = v^*(x^*)$ und mit Rücksicht auf (5. 3), (5. 5),

$$\frac{dx}{du} = \frac{dx_\sigma^*}{du}. \quad (8. 3)$$

Dies ist nun die für das folgende entscheidende Gleichung. Denn bezeichnet man die Koordinaten der Schwerpunkte S bzw. S^* von \mathfrak{P} , bzw. \mathfrak{P}_σ^* mit x, y, z bzw. x^*, y^*, z^* , so folgt aus (8.3) durch Integration von $u = \frac{1}{2}$ bis $u = 1$

$$x - x_s = x_\sigma^* - x_s^*. \quad (8.4)$$

Denn $u = \frac{1}{2}$ entspricht ja für beide Polyeder Ebenen, die durch den Schwerpunkt der betreffenden Polyeder gehen. x bzw. x_σ^* bedeuten hier die Gleichung derjenigen zur x -Achse senkrechten Ebenen, die rechts von x_s bzw. x_s^* liegen und höchstens durch Randpunkte von \mathfrak{P} , bzw. \mathfrak{P}_σ^* hindurchgehen. Verschiebt man jetzt den Schwerpunkt beider Polyeder bis zum Nullpunkt und beachtet, daß die x -Richtung ganz beliebig war, so kommt man zu dem Ergebnis, daß beide so transponierte Polyeder identisch sein müssen, also auch \mathfrak{P} , und \mathfrak{P}_σ .

Hiermit ist auch die Frage nach dem Eintreten des Gleichheitszeichens erledigt und zugleich der vollständige Beweis des Wulffschen Satzes erbracht worden.

Eingegangen am 25. April 1943.

Die Symmetrie des Harmotom und Phillipsit unter Berücksichtigung der Vizinalerscheinungen.

Von Georg Kalb und Hans Klotsch, Köln.

Die Meinungen über die Symmetrie dieser Kristallarten haben oft gewechselt. Haüy (1801) schrieb dem Harmotom tetragonale Symmetrie zu, welche Ansicht merkwürdigerweise von Scacchi (1863) noch einmal geäußert wurde. Während Breithaupt (1823) anfangs wie seine Zeitgenossen Harmotom als rhombische Kristallart ansah, kam er später dazu, dieser Kristallart triklone Symmetrie beizulegen. Erst Gadolin (1867) glaubte dem Harmotom monokline Symmetrie geben zu müssen, welche Symmetrie heute in allen Lehrbüchern der Mineralogie angenommen ist.

Wir wollen hier ausdrücklich betonen, daß die niedere Symmetrie bei Harmotom und Phillipsit wie bei vielen Zeolithen meist aus kristalloptischen Untersuchungen gefolgert wurde. Wenn wir aber berücksichtigen, daß fast alle Zeolithe anomale optische Erscheinungen aufweisen können, so müssen wir solche Schlüsse mit Vorsicht aufnehmen oder gar ablehnen, falls nicht auch kristallmorphologische Gründe dafür sprechen. Nun stellen die Zeolithe genauen Kristallmessungen die größten Schwierigkeiten in den Weg, da sie auf allen Flächen auffallend starke Vizinalerscheinungen aufweisen. Doch wollen wir im folgenden zeigen, daß gerade diese Vizinalerscheinungen eindeutige Bestimmungen der Flächensymmetrien zulassen, auf Grund deren wir zur sicheren Erkennung der rhombischen Symmetrie dieser Kristallarten gelangt sind. Wir wenden daher für die Flächenformen von vornherein die rhombischen Indizes oder Bezeichnungsweisen an. Als Flächenformen, deren Vizinalerscheinungen wir festlegen konnten, kommen die beiden Pinakoide (010) und (100), die auch Spaltformen sind, in Betracht, dann die Pyramidenflächen (111) und das Querprisma (101).

Die Vizinalerscheinungen auf den Hauptformen des Harmotom.

Wir beginnen mit dem Längspinakoid (010), dessen Oberflächenerscheinungen schon bei den ersten Untersuchungen der Harmotomkristalle beobachtet und dargestellt, aber, abgesehen von den Angaben Scacchis, falsch gedeutet wurden. Man hat angenommen, daß die (010)-Flächen bei

monokliner Auffassung der Kristalle nach der Vertikalachsenrichtung gestreift seien, wodurch die infolge der angenommenen Zwillingsdurchkreuzung nach der Basis (001) in eine Ebene fallenden (010)-Flächen der beiden Kristalle des Zwillings eine doppelte Federstreifung zeigen sollten und so

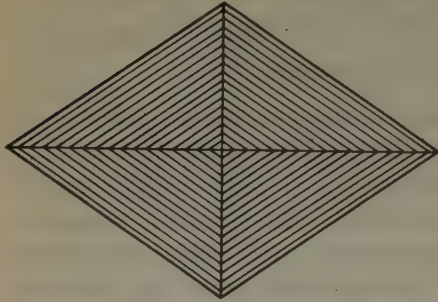


Fig. 1. Disymmetrische vierseitige Vizinalpyramide auf rhombischer Grundfläche der (010)-Flächen des Harmotom (Andreasberg im Harz und Strontian in Schottland). Die rhombische Vizinalriefung, die nach den Kanten mit den (111)-Flächen verläuft, ist keine Federstreifung, die durch angebliche Zwillingsdurchkreuzung zweier nach der Basis verwachsenen monoklinen Kristalle bewirkt ist.

eine rhombische Streifung der scheinbar einheitlichen (010)-Flächen vorgetäuscht werde.

Wir sagen, daß die (010)-Flächen des Harmotom durch di-symmetrische vierseitige Vizinalpyramiden auf rhombisch begrenzter Grundfläche vertreten werden (Fig. 1), deren Flächen parallel den Kanten mit der Grundpyramide (111) meist stark gerieft sind. Man muß zugeben, daß diese rhombische Riefung einer einheitlichen Grundfläche bei oberflächlicher Betrachtung mit der kombinierten Streifung einer durch Zwillingsbildung zusammengesetzten Fläche ver-

wechselt werden kann. Aber es muß doch stutzig machen, daß die scheinbaren Zwillingsnähte überhaupt nicht auf benachbarten Flächen ihre Fortsetzung haben. Schon Baumhauer (1878) sah dieses Nichtauftreten der scheinbaren Zwillingsgrenzen auf Nachbarflächen als ein schwerwiegendes Bedenken gegenüber der üblichen Deutung der Harmotomkristalle als Durchkreuzungszwillinge monokliner Kristalle nach der Basis (001) an, wie aus folgenden Sätzen zu ersehen ist: «Noch möchte ich auf einen Umstand hinweisen, welcher, wie mir scheint, entschieden gegen das monokline Kristallsystem beim Harmotom spricht. Bekanntlich läuft die federförmige Streifung auf (010) in Wirklichkeit nicht immer — wie es in den Lehrbüchern gezeichnet zu sein pflegt — in diejenige Ecke aus, welche von (010) und zwei Pyramidenflächen (111) gebildet wird. Im Gegenteil trifft die betreffende Naht derselben sehr oft eine der beiden Kanten (010)/(111). In diesem letzteren Falle findet man keinerlei Fortsetzung der angeblichen Zwillingsgrenze auf den Pyramidenflächen. Ebenso wenig läßt sich ein Übergang der anderen Naht auf die Flächen (100) be-

obachten. Schließlich sei noch erwähnt, daß sich auf (100) zuweilen u. d. M. bei 500facher Vergrößerung ziemlich deutliche, wenn auch sehr kleine rechteckige Vertiefungen (natürliche Ätzfiguren?) zeigen, deren kürzere Seiten in der Richtung der Kante (100)/(010) liegen und die vorn und hinten sowie rechts und links symmetrisch erscheinen. Diese Eindrücke weisen wohl zunächst auf das rhombische System hin, wenngleich nicht zu leugnen ist, daß sie ihrer Form nach auch auf der Basis eines monoklinen Kristalls vorkommen können.»

Nach Baumhauer scheinen also auch Vertiefungen auf den Längspinakoiden (100) für rhombische Symmetrie zu sprechen, obgleich solche Gebilde ihrer Form nach auch auf Flächen der Orthozone monokliner Kristalle möglich seien. Rechteckige Oberflächengebilde können sowohl monosym-



Fig. 2. Disymmetrische vierseitige Vizinalpyramide der (100)-Flächen des Harmotom (Andreasberg im Harz und Strontian in Schottland). Diese disymmetrischen Oberflächenerscheinungen beweisen eindeutig die rhombische Symmetrie des Harmotom.

metrisch als auch disymmetrisch sein. Nur wenn es gelingt, die Disymmetrie solcher Gebilde aufzuweisen, würden sie eindeutig für rhombische Symmetrie beweisend sein. Nun ist es uns gelungen, auf den entsprechenden Flächen von Harmotomkristallen von Oberstein an der Nahe die Symmetrie der Vizinalerscheinungen einwandfrei festzustellen: Die Querpinkoide (100) der Harmotomkristalle werden durch disymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden auf rechteckiger Grundfläche vertreten (Fig. 2). Mit dieser Feststellung ist der eindeutige Beweis für die Zugehörigkeit des Harmotom zum rhombischen Kristallsystem erbracht.

Die Pyramidenflächen (111) des Harmotom zeigen die allgemein bekannte «Streifung» oder besser Riefung nach einer Richtung, die durch das wiederholte oszillatorische Auftreten zweier Vizinalflächen V_1 und V_2 , die der Zone [101] naheliegen, hervorgerufen wird.

Bei der Aufstellung eines Achsenverhältnisses für Harmotom ist man auf die Pyramidenflächen angewiesen, die aber bei allen Vorkommen stets von den erwähnten zwei Vizinalflächen der Zone [101] vertreten sind, die so liegen, daß für die eine Vizinalfläche die a -Achse kürzer und für die andere

Vizinalfläche länger als die b -Achse erscheint. Dadurch wird verständlich, daß bei den Durchkreuzungszwillingen nach der c -Achse die Pyramidenflächen (111) der beiden Kristalle des Zwillings sowohl ein- als auch ausspringende Winkel bilden. Die Grundfläche (111) muß eine mittlere Lage haben, so daß die a -Achse eine Länge besitzen muß, die der der b -Achse sehr nahekommt. Diese Tatsache ist aber noch kein stichhaltiger Grund für die Annahme der tetragonalen Symmetrie, wie es Scacchi mit folgenden Worten getan hat: «Wenn man die Art des Zusammenstoßens der Flächen (111) genauer untersucht, so bemerkt man, daß sie, wegen Polyedrie nicht vollkommen eben, nach unten zu einen ausspringenden, nach oben, d. h. nach der Endecke hin, einen einspringenden Winkel bilden. Diese beiden entgegengesetzten Erscheinungen lassen vermuten, daß die normale Lage der beiden Flächen in der Mitte zwischen den zwei entgegengesetzten Richtungen der Polyedrie zu suchen sei und daß, wenn letztere nicht stattfände, die Flächen (111) sich in einer Ebene treffen, die Kristalle viergliedrig (tetragonal) sein würden.» Weiter heißt es bei Scacchi: «Es scheint mir, daß man an dem Harmotom die physikalischen und die geometrischen Eigenschaften unterscheiden muß, die einen getrennt von den anderen, und jene nicht ganz und gar abhängig von diesen. Was die geometrischen betrifft, so nehme ich für jetzt an, daß die Kristalle viergliedrig (tetragonal) sind und daß die auf den parallelen Flächen (010) senkrechte Achse gleich sei der anderen, die senkrecht steht auf (100) und der gegenüberliegenden Fläche. Indessen sind die physikalischen Eigenschaften von (010) und (100) verschieden, weil die Polyedrie beider merklich verschieden ist. Dieser Fall scheint mir nicht wesentlich verschieden von dem beim Boracit bekannten, wo von den acht Ecken des Würfels, oder, was dasselbe ist, von den acht Flächen des Oktaeders vier in physikalischer Hinsicht verschieden sind von den übrigen, obwohl alle in geometrischer Beziehung gleich sind». Wir müssen diesen Standpunkt Scacchis ablehnen, daß geometrisch gleichwertige Richtungen sich physikalisch verschieden verhalten könnten, und damit fällt auch jeder Grund für die Annahme, daß Harmotom tetragonal kristallisieren könne. Die Verschiedenheit der Oberflächenerscheinungen der beiden Pinakoide (010) und (100) beweisen eindeutig, daß Harmotom höchstens rhombische Symmetrie besitzen kann.

Da bei allen Harmotomvorkommen die (111)-Flächen durch zwei Vizinalflächen vertreten sind, ist es unmöglich, auf Grund von Winkelmessungen für diese Kristallart ein genaues Achsenverhältnis aufzustellen. Man kann nur unter Berücksichtigung der beiden Vizinalflächen V_1 und V_2 zwei annähernde Achsenverhältnisse berechnen, die das wahre Achsenverhältnis einschließen müssen. Wir erkennen aus unserer Winkeltabelle,

daß die a -Achse für die Vizinalfläche V_1 länger ist als die b -Achse, während für die Vizinalfläche V_2 sich dieses Verhältnis umkehrt. Demnach muß die wahre Achsenlänge a zwischen beiden Werten liegen, wie auch das aus den röntgenometrischen Untersuchungen errechnete Achsenverhältnis zeigt. Den in der Literatur sich findenden Winkelangaben kommt keine größere Genauigkeit zu, wie wir unten zeigen werden.

Tabelle I.

Winkelmessungen an einfachen Harmotomkristallen (Kalb 1943)
(Andreasberg im Harz und Strontian in Schottland).

	(111) : ($\bar{1}\bar{1}$ 1)	(111) : ($\bar{1}$ 11)	(111) : (11 $\bar{1}$)
V_1	61°11'	58°35'	90°17'
V_2	57°10'	60° 1'	92°37'

Winkelmessungen am Phillipsit von Guckai in der Rhön
(Kalb 1943)

V_1	62° 5'	58°34'	89°32'
V_2	58°36'	59°35'	91°26'

Der einzige konstante Winkel, der sich an Harmotom (und ebenso an Phillipsit) messen oder errechnen läßt, ist der Winkel zwischen den (101)-Flächen. Wir geben deshalb in einer Tabelle diese Werte aus der Literatur zum Vergleich mit unseren Messungen.

Winkel (101) : ($\bar{1}$ 01) am Harmotom und Phillipsit.

Beobachter	Harmotom	Phillipsit
Descloizeaux (1862)	69° 30'	68° 45'
Kloos (1885)	69° 39'/69° 55'	Island
Kalb (1943)	Andreasberg im Harz 69° 23'	
	Andreasberg im Harz, Strontian in Schottland	Guckai in der Rhön
	errech. aus V_1 (111) 69° 16'	errech. aus V_1 (111) 69° 37'
	errech. aus V_2 (111) 69° 26'	errech. aus V_2 (111) 69° 28'
	Mittel 69° 21'	Mittel 69° 32,5'

Die (101)-Flächen zeigen im idealen Falle monosymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden, von denen aber in den meisten Fällen eine Fläche ausfällt, so daß man gewöhnlich nur drei Vizinalflächen beobachtet (Fig. 3).

Die Phillipsitkristalle, die bekanntlich durchwegs kleiner ausgebildet sind, zeigen auf den Formen (010) (100) und (111) dieselben Vizinalerscheinungen. Vor allem gilt auch

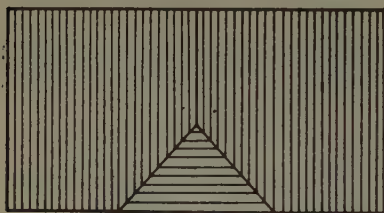


Fig. 3. Monosymmetrische dreiseitige Vizinalpyramiden auf den (101)-Flächen des Harmotom.

für sie, daß die (111)-Flächen stets durch zwei Vizinalflächen V_1 und V_2 der Zone [101] vertreten werden, so daß auch hier die Aufstellung des wahren Achsenverhältnisses auf Grund von Winkelmessungen unmöglich ist. Wir können nur mit Hilfe der beiden Vizinalflächen V_1 und V_2 zwei annähernde Achsenverhältnisse bestimmen, die das wahre Achsenverhältnis einschließen

müssen, wie auch das aus der röntgenometrischen Untersuchung ermittelte Achsenverhältnis eindeutig erkennen läßt.

Einfache Phillipsitkristalle scheinen nicht vorzukommen. Selbst solche Kristalle, die auf den ersten Blick einfach erscheinen, zeigen bei genauerer Untersuchung der (111)-Flächen Andeutungen von doppelter Riefung, die ja das beste Kennzeichen für die Zwillingsdurchkreuzung nach der c -Achse ist. Einfache Kristalle dürften nur Riefung nach der Polkante [101] aufweisen.

Zusammenfassung.

1. Daß Harmotom rhombisch kristallisiert, folgt aus den Vizinalerscheinungen der beiden Pinakoide, die deutliche Spaltformen sind: Das Längspinakoid (010) zeigt disymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden auf rhombischer Grundfläche mit rhombischer Vizinalriefung, die man bisher irrtümlicherweise als doppelte Federstreifung ansah, die durch angebliche Zwillingsdurchkreuzung zweier nach der Basis als Zwillingssebene verwachsenen, monoklinen Kristallen hervorgerufen sei. Das Querspinakoid (100) weist disymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden auf rechteckiger Grundfläche auf, Oberflächenerscheinungen, die nur bei rhombischen Kristallen möglich sind. Daneben sind die Grundpyramide (111) mit asymmetrischen Vizinalbildungen und das Querprisma (101) mit monosymmetrischen Vizinalerscheinungen vorhanden. Da zur Aufstellung des Achsenverhältnisses die Grundpyramidenflächen erforderlich sind, die stets durch zwei Vizinalflächen der Zone [101]

vertreten werden, so läßt sich auf Grund von Winkelmessungen nur ein annäherndes Achsenverhältnis geben.

Die Vizinalflächen V_1 (111) ergeben: 1,039 : 1 : 0,719

Die Vizinalflächen V_2 (111) ergeben: 0,957 : 1 : 0,663.

Das wahre Achsenverhältnis für Harmotom muß zwischen den beiden angegebenen Achsenverhältnissen liegen, wie auch das aus der röntgenometrischen Untersuchung errechnete Achsenverhältnis deutlich erkennen läßt: 1,013 : 1 : 0,695¹⁾.

2. Die einfachen Harmotomkristalle mit den Formen (100), (101), (111) und (010) finden sich nur als Seltenheiten (Strontian in Schottland, Andreasberg im Harz) in sehr kleinen Kristallen, die nach der b -Achse gestreckt sind. (Man hatte sie früher als eine besondere Kristallart angesehen und als Morvenit bezeichnet.) Es gibt nur diese Trachtausbildung der einfachen Harmotomkristalle, während alle anderen Trachten durch Zwillingsverzerrung zustande kommen. Bei den Durchkreuzungszwillingen, die zu dem Namen „Kreuzstein“ Anlaß gegeben und die c -Achse gemeinschaftlich und die beiden horizontalen Achsen a und b miteinander vertauscht haben, bilden die (111)-Flächen an der Zwillingsgrenze sowohl ein- als auch ausspringende Winkel, je nachdem, ob die V_1 (111)-Flächen oder die V_2 (111)-Flächen der beiden Kristalle zusammenstoßen. Durch die Schwankungen der Vizinalflächen vermögen die beiden Zwillingskristalle sich mit ihren (111)-Flächen an der Zwillingsgrenze so aneinander anzupassen, daß die (111)-Flächen fast in eine Ebene fallen. Die Erscheinung der aus- und

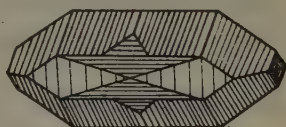


Fig. 4. Einfacher Kristall des Harmotom (Andreasberg im Harz und Strontian in Schottland) mit den Formen (100), (101), (111), und (010) und ihren Oberflächenerscheinungen, die die rhombische Symmetrie dieser Kristallart eindeutig erkennen lassen.



Fig. 5. Durchkreuzungszwilling des Harmotom von Andreasberg im Harz. Die beiden Kristalle haben die c -Achse gemeinschaftlich und die horizontalen Achsen a und b vertauscht. Die Streckung der Zwillingskristalle nach der c -Achse ist als eine Zwillingsverzerrung aufzufassen.

1) Diese Werte wurden von G. Kalb aus der unter Annahme monokliner Symmetrie gerechneten Strukturbestimmung berechnet!

einspringenden Winkel an der Zwillingsgrenze veranlaßten Scacchi zu der Ansicht, daß Harmotom doch tetragonal kristallisieren könne, wie Häuy angenommen hatte. Wir sagen wohl richtiger, daß Harmotom sich tetragonalen Verhältnissen sehr stark nähert, wodurch die auf allen Lagerstätten so häufig zu beobachtende Zwillingsdurchkreuzung nach der pseudotetragonalen c -Achse verständlich wird. Durch diese Zwillingungsverwachsung erleiden die nach der b -Achse gestreckten Kristalle eine Verzerrung in Richtung der c -Achse, so daß sie nach (100) tafelig oder sogar prismatisch nach der c -Achse werden.

3. Der Phillipsit verhält sich hinsichtlich der Oberflächenerscheinungen ganz gleich wie Harmotom, so daß wir auch ihn ins rhombische System stellen müssen. Auch bei dieser Kristallart kann man auf Grund von Winkelmessungen nur ein annäherndes Achsenverhältnis ermitteln.

Die Vizinalflächen V_1 (111) ergeben: 1,054 : 1 : 0,733

Die Vizinalflächen V_2 (111) ergeben: 0,985 : 1 : 0,682.

Das wahre Achsenverhältnis für Phillipsit liegt zwischen den beiden angegebenen Achsenverhältnissen, wie auch das aus der röntgenometrischen Untersuchung ermittelte Achsenverhältnis erkennen läßt: 0,986 : 1 : 0,702.

Die starke Annäherung des Winkels (111) : (11 $\bar{1}$) an 90° bei Phillipsit macht es verständlich, daß diese Kristallart neben der gewöhnlichen Zwillingsdurchkreuzung nach der c -Achse noch die Durchkreuzung mit senkrechten c -Achsen zeigt, die bei Verwachsung von drei Kristallen zu rhombendodekaederähnlichen Gebilden führt, Zwillingen, die bei Harmotom nicht bekannt sind.

Einfache Kristalle von Phillipsit scheinen nicht vorzukommen.

Literatur.

1. H. Baumhauer, Zur Frage nach dem Kristallsystem des Harmotoms. Z. Kristallogr. 2 (1878) 113—116.
2. A. Breithaupt, Vollständige Charakteristik des Mineralsystems. Dresden 1832.
3. A. Breithaupt, Vollständiges Handbuch der Mineralogie. III. Bd., Dresden u. Leipzig 1847.
4. A. Descloizeaux, Manuel de Minéralogie. Tome I, Paris 1862, Tome II, Paris 1874.
5. A. Gadolin, Abhandlung über die Herleitung aller kristallographischer Systeme mit ihren Unterabteilungen aus einem einzigen Prinzip. Mém. Soc. Sc. Finl. 1867 (Ostwalds Klassiker Nr. 75, 1896, 43).
6. W. Haidinger, Handbuch der bestimmenden Mineralogie. III. Bd., Dresden u. Leipzig 1847.

7. R. J. Haüy, *Traité de minéralogie*. Paris 1801.
8. J. H. Kloos, Über Harmotomzwillinge von Andreasberg. *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont.* 1885, II, 212—224.
9. Fr. Köhler, Zur Naturgeschichte des Kreuzsteins oder Harmotoms. *Pogg. Ann.* 7 (37, 113) (1836) 561—575.
10. K. Fr. Naumann, *Lehrbuch der Mineralogie*. Berlin 1828.
11. C. Rammelsberg, Betrachtungen über die Kristallform des Harmotoms. *Z. dtsh. geol. Ges.* 10 (1868) 589—592.
12. A. Scacchi, Über die Polyedrie der Kristallflächen. *Z. dtsh. geol. Ges.* 15 (1863) 36—51.
13. A. Streng, Über einige in Blasenräumen der Basalte vorkommende Mineralien. *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont.* 1874, 561—572.
14. A. Streng, Über die Kristallform und die Zwillingsbildungen des Phillipsit. *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont.* 1875, 585—595.

Eingegangen am 23. Mai 1943.

Auswertung von Röntgengoniometer-Aufnahmen höherer Schichtlinien auf ebenem Film bei schiefer Inzidenz.

Von **Gustav E. R. Schulze.**

Es wird ein graphisches Verfahren beschrieben, mit schiefer Inzidenz aufgenommene Schiebold-Sauter-Diagramme höherer Schichtlinien mit Hilfe des reziproken Gitters auszuwerten.

Auf die Vorteile, die Röntgengoniometer-Aufnahmen von Schichtlinien höherer als nullter Ordnung bieten, ist häufig hingewiesen worden. Wenn man sich trotzdem meist auf Aufnahmen der nullten Schichtlinien (Äquatoraufnahmen) beschränkt, dürfte dies auf zwei Ursachen zurückzuführen sein: 1. die Furcht vor der vermeintlich schwierigeren Justierung von Kollimatorrohr, Kristall und Schichtlinienblende gegeneinander und 2. die kompliziertere Auswertung solcher Aufnahmen.

Zum ersten Punkt ist zu sagen, daß die Justierung von Schichtlinien-aufnahmen höherer Ordnung genau so einfach ist, wie die von Äquatoraufnahmen, insbesondere, wenn man den Röntgenstrahl unter dem Schichtlinienwinkel gegen die Drehachse des Kristalls einfallen läßt. Dieses Verfahren bietet bekanntlich noch den Vorteil, daß auch diatrophe Ebenen zur Reflektion kommen. Da sowohl die Schiebold-Sauter- als die Weissenberg-Böhm-Röntgengoniometer, in der wohl heute gebräuchlichsten Ausführungsform von H. Seemann, Freiburg, nach dieser Methode arbeiten, stehen also der Herstellung von Schichtlinienaufnahmen höherer Ordnung von der experimentellen Seite her keine Schwierigkeiten entgegen.

Was die Auswertung der Aufnahmen betrifft, so erfolgt sie am einfachsten mit Hilfe des reziproken Gitters. Die verschiedenen Verfahren sind in Band II der «Internationalen Tabellen¹⁾» beschrieben. Allerdings wird dort bei Aufnahmen höherer Schichtlinien auf ebenem Film immer senkrechte Inzidenz des Röntgenstrahls bezüglich der Kristalldrehachse vorausgesetzt. Da die Erweiterung des Auswerteverfahrens für den, wie erwähnt, experimentell besonders günstigen Fall schiefer Inzidenz auch sonst nicht an leicht auffindbarer Stelle beschrieben zu sein scheint, soll dies im folgenden kurz geschehen.

1) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin 1935.

Wir schließen uns dabei möglichst eng an Darstellung und Bezeichnungsweise der Internationalen Tabellen an, damit die folgenden Zeilen unmittelbar als Ergänzung zu ihnen (§ 6, Abß, S. 677) gebraucht werden können.

Fig. 1 stellt die gegenseitige Lage von Kristalldrehachse, Röntgenstrahl, Film und reziproken Gitter im Grundriß (unterer Teil der Figur)

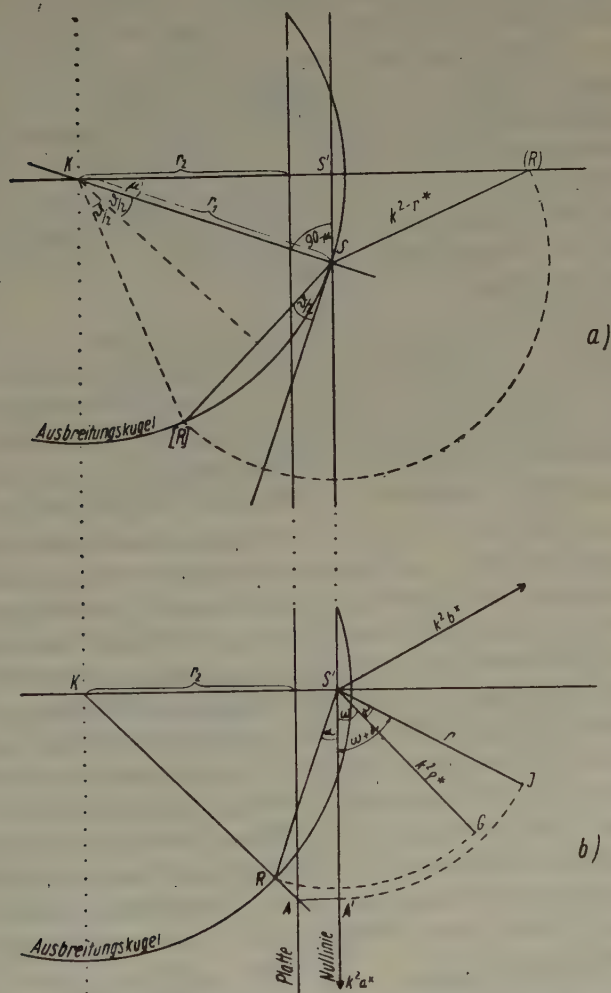


Fig. 1. a) (obere Hälfte) Aufriß von Kristalldrehachse, Röntgenstrahl und Ausbreitungskugel. — b) (untere Hälfte) Grundriß der Reflexstrahlen und Ausbreitungskugel.

und Aufriß (oberer Teil) dar. Diesen Aufriß erhält man auf folgende Weise: Als Zeichenebene wählt man diejenige Ebene, welche die Richtungen der Kristalldrehachse SS' und des einfallenden Röntgenstrahls KS enthält. In dem betrachteten Fall schiefer Inzidenz schließen beide den Winkel $90^\circ - \mu$ ein, wo μ der «Schichtlinienwinkel» ist, unter dem die untersuchte Schichtlinie auf einem zylindrischen Film erscheint ($\operatorname{tg} \mu = e/r_0$; e = Abstand der Schichtlinie vom Äquator, r_0 = Radius des Films). Nun soll S zum Nullpunkt des reziproken Gitters gemacht werden. Bekanntlich muß die „Ausbreitungskugel“ dann so gelegt werden, daß sich S auf ihrer Oberfläche befindet. Ihr Mittelpunkt K wird also auf der Geraden KS so gewählt, daß $\overline{KS} = r_1 = k^2/\lambda$, wobei λ die Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlung und k^2 ein geeigneter Abbildungsmaßstab ist. Das Lot von K auf SS' ergibt den Punkt S' . Dabei ist $\overline{KS'} = r_1 \cos \mu = (k^2/\lambda) \cos \mu$. Schließlich ist im Aufriß noch die Spur der photographischen Platte im Abstand r_2 von K eingetragen; r_2 ist gleich dem Abstand Kristall — photographische Platte.

Der untere Teil der Figur stellt den Grundriß dar. Hier steht die Zeichenebene auf der Drehachse senkrecht (Durchstoßpunkt S') und enthält daher alle Reflexstrahlen (einer von ihnen ist KR) der betrachteten Schichtlinien. Nun sei G mit den Polarkoordinaten $k^2 \varrho^*$ und ω ein Punkt des reziproken Gitters ($k^2 \varrho^*$ ist bei schiefer Inzidenz nicht wie bei senkrechter Inzidenz der Abstand r^* des Punktes G vom Nullpunkt; vielmehr beträgt dieser $\sqrt{(k^2 \varrho^*)^2 + \overline{SS'}^2}$). Damit dieser Punkt reflektionsfähig wird, muß er auf die Oberfläche der Ausbreitungskugel gebracht werden. Da er sich bei der Drehung des Kristalls um die Richtung SS' in der Zeichenebene des Grundrisses bewegt, tritt dies nach Drehung des Kristalls um den Winkel $\omega + \alpha$ ein (α ist bei schiefer Inzidenz nicht gleich dem Komplement des Glanzwinkels $\vartheta/2$). Dann ist also KR die Richtung des reflektierten Strahls, der den Film im Punkt A trifft. Wir denken uns nun den Film parallel mit sich selbst bis zur Drehachse verschoben — dabei gelangt der Interferenzpunkt A nach A' — und klappen den Film um die Richtung $S'A'$ in die Zeichenebene. Da infolge der Konstruktion des Goniometers der Film während der Kristalldrehung um den Winkel $\alpha + \omega$ sich um die Richtung KS' gedreht hat, und zwar um den gleichen Betrag wie der Kristall, bildet der Fahrstrahl von S' zum Interferenzpunkt I mit der Nulllinie $S'A'$ des Films den Winkel $\alpha + \omega^1$).

1) Bei den Figuren ist vorausgesetzt, daß der Gitterdrehung von G nach R eine Drehung des Films im Uhrzeigersinn (von K aus gesehen) entspricht. Daher muß bei dem benutzten Seemannschen Schiebold-Sauter-Gonio-

Bevor wir zur praktischen Durchführung der graphischen Indizierung einer Aufnahme übergehen, bemerken wir noch, daß sich die Konstruktionen durch spezielle Wahl des Faktors k^2 vereinfachen lassen. Wählt man z. B. $\overline{KS'} = (k^2/\lambda) \cdot \cos \mu = r_0$, so wird $\overline{SS'} = e$. Man erhält also S' und damit K ohne Winkelkonstruktion. Noch nützlicher ist es aber, $\overline{KS'} = r_1 \cdot \cos \mu = r_2$ zu setzen; dann ist die Linie SS' im Grundriß zugleich Spur des photographischen Filmes, so daß sich dessen Parallelverschiebung erübrigt.

Von dieser zweiten Festsetzung von k^2 wollen wir jetzt bei der praktischen Durchführung der Indizierung Gebrauch machen. Man sucht den Mittelpunkt S' des Diagramms auf, zeichnet durch ihn eine beliebige Gerade $S'A'$ als Nulllinie und errichtet auf ihr in S' die Senkrechte; auf dieser Geraden liegt im Abstand $\overline{KS'} = (k^2/\lambda) \cos \mu = r_2$ der Mittelpunkt K der Ausbreitungskugel mit dem Radius $r_1 = k^2/\lambda = r_2/\cos \mu$. Für jeden Interferenzpunkt I wird nun mit seinem Abstand r von S' ein Kreisbogen um S' bis zum Schnittpunkt A' mit der Nulllinie geschlagen (wegen $\overline{KS'} = r_2$ ist jetzt $A' = A$). Der Schnitt der Verbindungslinie AK mit der Ausbreitungskugel liefert den Punkt R . Der dem Interferenzpunkt I entsprechende gesuchte Punkt G des reziproken Gitters liegt dann auf dem Kreis vom Radius $\overline{S'R}$ um S' , und zwar findet man ihn, indem man den Winkel $IS'A'$ in S' an den Schenkel RS' anträgt; vgl. Fig. 1 b.

Die Konstruktion verläuft also genau wie im Fall von Äquatoraufnahmen mit dem einzigen Unterschied, daß der Abstand zwischen den Mittelpunkten von Reflexionskugel und Diagramm nicht gleich r_1 , sondern $r_1 \cos \mu$ ist. Sie ist überdies einfacher als die in den Internationalen Tabellen beschriebene Auswertung höherer Schichtlinien bei senkrechter Inzidenz des Röntgenstrahls.

Fig. 2 zeigt — wie Fig. 1 für den allgemeinen Fall $\overline{KS'} \neq r_2$ —

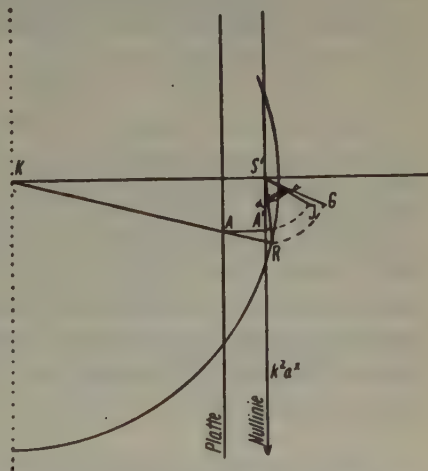


Fig. 2. Grundriß der Fig. 1 b für einen Sonderfall (vgl. Text).

meter der Film so auf die Zeichenebene gelegt werden, daß die vom Kontinuum herrührenden Kurven }-förmig aussehen, also die Gestalt eines gespiegelten S geben.

die Konstruktion für solche Interferenzpunkte, deren Abstand von S' kleiner ist als der Abstand des Schnittpunktes zwischen Ausbreitungskugel und Nulllinie von S' . Fig. 3 stellt ein mit schiefer Inzidenz aufgenommenes Schiebold-Sauter-Diagramm¹⁾ einer ersten Schichtlinie dar und Fig. 4 gibt die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene Ansicht derjenigen

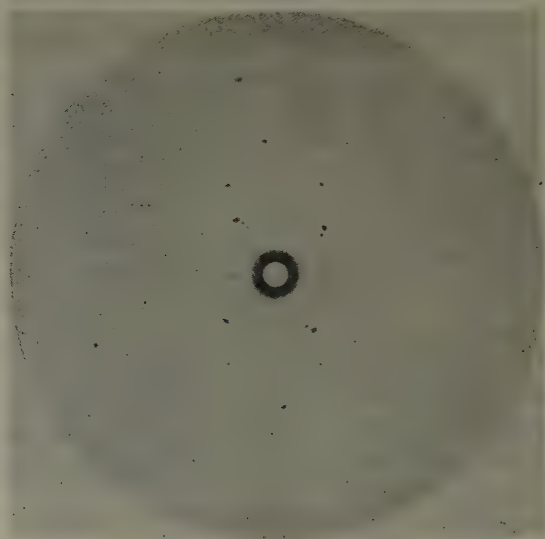


Fig. 3. Schiebold-Sauter-Aufnahme einer ersten Schichtlinie bei schiefer Inzidenz.

Ebene des reziproken Gitters wieder, die der aufgenommenen Schichtlinie entspricht. Damit ist die Indizierung durchgeführt.

Wie schon oben erwähnt, liefert die Konstruktion für schiefe Inzidenz jedoch unmittelbar weder den Abstand r^* der Punkte des reziproken Gitters vom Nullpunkt — und damit die Netzebenenabstände — noch die Glanzwinkel $\vartheta/2$. Werden diese Größen gebraucht, so lassen sie sich aber durch einfache zusätzliche Konstruktionen auch in diesem Fall auf graphischem Wege ermitteln. Da $k^2 r^* = \sqrt{(k^2 \varrho^*)^2 + SS'^2}$ ist, erhält man $k^2 r^* = S(R)$

1) Es wurde ein Kristall von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{ClO}_4)_2$ mit CoK -Strahlung aufgenommen bei Drehung um die Nadelaehse. Als Identitätsperiode ergab sich aus der Schichtlinienaufnahme auf zylindrischem Film $l = 8,22 \text{ \AA}$; $\mu = 12,36^\circ$. Die graphische Auswertung des Schiebold-Sauter-Diagrammes lieferte für die Ebene senkrecht zur Nadeldrichtung die Gitterkonstanten $a = 20,0 \text{ \AA}$ und $b = 31,3 \text{ \AA}$. (Nadelaehse = stumpfe Bisektrix.)

im Aufriß (Fig. 1a), wenn man die Strecke $S'R$ aus dem Grundriß (Fig. 1b) im Aufriß von S' aus auf KS' abträgt und den neu erhaltenen Punkt (R) mit S verbindet. Schlägt man nun mit $\overline{S(R)}$ einen Kreis um S , so bildet der Schnittpunkt [R] zwischen ihm und der Ausbreitungskugel mit den

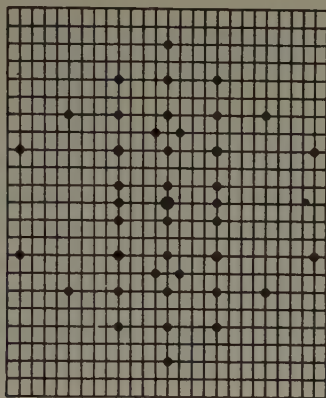


Fig. 4. Ebene des reziproken Gitters, die der in Fig. 3 dargestellten Schichtlinie entspricht.

Punkten K und S das bekannte Dreieck der Ewaldschen Konstruktion, das infolge der Braggschen Gleichung den Glanzwinkel $\vartheta/2$ liefert. Am einfachsten erhält man ihn (s. Fig. 1a) als Winkel zwischen $S[R]$ und dem Lot auf KS in S .

Diese Bemerkungen ergaben sich bei größeren Untersuchungen, für deren Unterstützung ich der deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet bin. Ebenso gilt mein Dank dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. H. A. Stuart, für die Bereitstellung der Institutsmittel. Für Herstellung der Aufnahmen und Durchführung der Auswertung möchte ich schließlich Frl. Dorothee Kadelbach herzlich danken.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule am 9. August 1943.

Eingegangen am 12. August 1943.

Die Ermittlung der kristallographischen Orientierung der Plagioklasoptik ohne Verwendung von Spaltrissen oder Flächenspuren.

Von H. Tertsch, Wien.

Die Tatsache, daß die Winkel zwischen optischen Richtungen des Hauptteiles eines Plagioklaszwilling und den entsprechenden Richtungen im Zwillingsteile, also die Köhlerschen Winkelwerte¹⁾ (z. B. $\alpha\alpha_z$, $\gamma\gamma_z$. . . AA_z . . .), kristallographisch voneinander eindeutig abhängen, legt den Gedanken nahe, gerade die Zwillingsoptik der Plagioklase mit Umgebung von Einmessungen der Spaltflächen und Zwillingsebenen am Drehtisch allein zur Festlegung der kristallographischen Lage der optischen Indikatrix zu verwenden.

Es ist eine alte Erfahrung, daß auch die sorgfältigsten Messungen am Drehtisch bezüglich der Einmessung von Spaltflächen und ähnlichen, rein kristallographischen Größen immer eine gewisse Unsicherheit in sich bergen, die vor allem in der Schwierigkeit einer einwandfreien Bestimmung der H -Werte am Drehtisch gelegen ist, wogegen sich die N -Werte bei Flächenspuren verhältnismäßig gut einmessen lassen. Ist es aber nicht möglich, die richtigen Beziehungen zu 001 und 010 in aller Schärfe festzustellen, dann ist eine klare Bezugnahme der Indikatrix auf das Kristallgebäude auch nicht durchführbar.

F. Becke, dem wir wohl die wichtigsten und umfassendsten Untersuchungen hinsichtlich der optischen Orientierung der (Tieftemperatur-) Plagioklase verdanken, arbeitete mit orientierten Schnittlagen. Die ständig wachsende Verwendung des Drehtisches zur Feldspatuntersuchung kann dieses Zwanges entraten, hat aber bis nun den Anschluß an die kristallographische Orientierung immer nur durch Einbeziehung der Spuren von Spalt- und Zwillingsebenen herzustellen vermocht.

Seit A. Köhler (a. a. O.) bei Übertragung der Beckeschen konoskopischen Zwillingsoptik-Methodik auf den Drehtisch die grundlegende Entdeckung machte, daß es eine zweifache Plagioklasoptik gibt, die jeweils von der Wärmevergangenheit des untersuchten Feldspates abhängt, war es eine hochwichtige Aufgabe, für den ganzen Mischungsbereich der Plagio-

1) A. Köhler, Mineral. petrogr. Mitt. 53 (1941) 24—49 und 159—179.

klase, genau wie bei den Tieftemperaturbildungen, so auch für die Hochtemperaturplagioklase an einzelnen, chemisch gut bekannten Typen die neue optische Orientierung zu ermitteln. Auf Grund der so gewonnenen Angaben über die Änderung der kristallographischen Lage und des Aussehens der Indikatrix, Aufstellung der Wanderungsbahnen der optischen Achsen und der Mittellinien bzw. der optischen Normalen können dann die nötigen Bestimmungskurven, vor allem die Auslöschungsgrößen für verschiedene Richtungen, auch für die Hochtemperaturfeldspäte, ausgearbeitet und zum praktischen Gebrauche eingerichtet werden.

Der Vergleich der einer Messung entnommenen Köhlerschen Winkelwerte läßt das Zwillingsgesetz erkennen. Da nun aus der Einmessung mit dem Drehtisch die Zwillingssachse eindeutig gegeben ist, diese Zwillingssachse aber im Kristallgebäude eine wohlbekannte Lage besitzt, ist aus der Zwillingsoptik allein wenigstens für eine Richtung die kristallographische Orientierung festgestellt¹⁾. Es ergibt sich sofort, daß aus einem einzigen Zwillingsgesetz die räumliche Orientierung noch nicht eindeutig feststeht. So gibt z. B. die Zwillingsoptik nach dem Albitgesetz (wie übrigens auch in entsprechender Weise bei jedem anderen Gesetz) zwar die Winkelabstände der Indikatrixachsen und der optischen Achsen von dieser Zwillingssachse (010-Pol), es ist also die »Poldistanz« gegeben, nicht aber die »Länge«, nicht das Azimut dieser Richtungen.

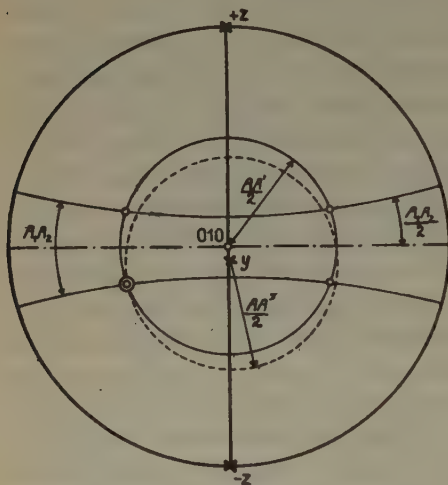
Zur Festlegung dieser Azimute ist noch die Einmessung einer zweiten Zwillingssachse, also einer neuen kristallographischen Richtung nötig. Auch für diese (z. B. für den Karlsbader Zwilling mit der z -Achse als Zwillingssachse) sind aus den eingemessenen Zwillingswinkeln (Köhlersche Winkel) wieder die Poldistanzen, diesmal mit der z -Richtung als Pol, gegeben.

Bei dem Albitgesetz liegen die gesuchten Punkte auf Kleinkreisen, die 010 zum Mittelpunkt und den halben Wert der über die 010 gemessenen Köhlerschen Winkelwerte als Halbmesser haben $\left(\frac{\alpha\alpha'}{2} \dots \frac{AA'}{2} \dots\right)$. Der »Winkel der Achsenebenen« wird allerdings durch den Wert $\beta\beta'$ gekennzeichnet, das sind aber Richtungen, die von den Achsenebenen um 90° abstehen, d. h. die geforderten Kleinkreise um 010 haben die Halbmesser $\left(90 - \frac{\beta\beta'}{2}\right)$. Für das Karlsbader Gesetz ist zu beachten, daß das geometrische Bild des Zwillingsteiles auch als Spiegelung an einer zur

1) Es ist für das Folgende von Wichtigkeit, daß eine klare und scharfe Bestimmung der Zwillingssachse vorliegen muß, soll sie der kristallographischen Orientierung dienstbar gemacht werden. Über die besten Methoden, aus der eingemessenen Indikatrix die Zwillingssachse zu bestimmen, vgl. die vorzüglichen Anweisungen bei M. Berek, Mikroskopische Mineralbestimmung mit Hilfe der Universaldrehtischmethoden, Borntraeger, Berlin 1924, S. 70ff.

z -Achse normalen Ebene (Zone der vertikalen Prismen) beschrieben werden kann. Die gesuchten Punkte liegen also auf Kleinkreisen mit z als Mittelpunkt, die um $\frac{\gamma_1 \gamma_2}{2} \dots \frac{B_1 B_2}{2}$ vom Äquator abstehen, deren Halbmesser also $\left(90^\circ - \frac{B_1 B_2}{2}\right) \dots$ beträgt. Nur für den Winkel $\beta_1 \beta_2$ gilt die halbe Größe selbst als Kleinkreisradius.

Durch Zusammenwirken beider Gesetze, d. h. der Kleinkreiseintragen nach beiden Gesetzen, erhält man schon eine, allerdings vier-



deutige Lösung (Fig. 1). In den meisten Fällen wird man schon aus der durch die bekannte Zusammensetzung vermuteten Orientierung jene der vier Lösungen aussondern können, die für den eingemessenen Plagioklas allein in Frage kommen kann. Die Vierdeutigkeit hängt damit zusammen, daß die Zwillingsoptik allein nicht ausreicht, zwischen dem oberen und unteren Ast der z -Achse bzw. der rechten (010) und linken (0 $\bar{1}$ 0)-Seite der Albitzwillingsachse zu unterscheiden¹⁾.

In der Fig. 1 ist für eine optische Richtung (etwa die Lage der optischen Achse A) diese Konstruktion durchgeführt. Handelt es sich um einen Plagioklas, der nach den Köhlerschen Winkelwerten übereinstimmend mit etwa 30% An ermittelt wurde, so ist damit allein schon deutlich, welcher der Schnittpunkte der wirkliche Pol für die A -Achse ist.

Von diesen Überlegungen wurde schon bei den bisherigen Untersuchungen über die Hochtemperaturoptik der Plagioklase weitgehend Gebrauch gemacht²⁾. Da es nicht selten vorkommt, daß ein Doppel-

1) Damit steht auch im Zusammenhang, daß es bei dem Gebrauche der Reinhard'schen Tafeln 2 und 5 (Wanderungsbahnen von Flächenpolen und Zonenachsen bei feststehender Indikatrix) vier Möglichkeiten des Auflegens des Messungsblattes auf die Bestimmungsdigramme gibt. Vgl. dazu: M. Reinhard, Universal-drehtischmethoden, Basel, Wepf, 1931.

2) Vgl. H. Tertsch, Mineral. petrogr. Mitt. 53 (1941) 50—66 und 54 (1942) 193—217.

zwilling nach Albit- und Karlsbader Gesetz durchgemessen werden kann, gelingt auf Grund dieser Drehtischmessungen für zwei Zwillingsgesetze am gleichen Individuum schon die vollständige, kristallographische Orientierung der Indikatrix¹⁾.

Liegt ein Komplexzwilling nach dem Roc-Tourné-Gesetz (Albit + Karlsbad) vor, so gelten die gleichen Überlegungen wie für den Karlsbader Zwilling, nur daß diesmal die Zwillingssachse in der Zone der aufrechten Prismen, um 90° von z und 010 entfernt, liegt und demnach die als Spiegelebene dienende »Zwillingsebene« der Ebene durch z und 010 entspricht.

Die eben erwähnte Vierdeutigkeit bei Verwendung von nur zwei Zwillingsgesetzen zur kristallographischen Orientierung kann behoben werden, wenn am gleichen Plagioklas ein drittes Zwillingsgesetz entwickelt ist, dessen Zwillingssachse nicht mit den beiden Richtungen z und 010 in der gleichen Zone liegt, also eine dritte, von den beiden anderen unabhängige, kristallographische Richtung festgelegt werden kann. Das ist möglich, wenn z. B. ein Periklinzwilling des gleichen Plagioklases einmeßbar ist.

Hierbei handelt es sich um Eintragungen der Poldistanzen rund um den Pol der y -Achse des Plagioklases. Da aus den Köhlerschen Werten der Anorthitgehalt schon deutlich zu entnehmen ist, wird damit auch die kristallographische Lage der y -Achse in der Plagioklasprojektion (mit 010 im Mittelpunkt) bestimmt. Es gilt nun, um diesen y -Pol Kleinkreise mit den Halbmessern $\frac{\alpha\alpha^\pi}{2} \dots \frac{BB^\pi}{2}$, bzw. $\left(90 - \frac{\beta\beta^\pi}{2}\right)$ zu ziehen. Das ist trotz der Exzentrizität der y -Achse in der Projektion mit Hilfe des Wulffschen Netzes leicht zu konstruieren. Man legt den y -Pol auf einen Durchmesser (am besten auf den Nullmeridian) und liest auf diesem nach beiden Seiten (über die 010 hin und von dieser weg) jeweils $\frac{\alpha\alpha^\pi}{2}$ usw. ab. Damit ist ein Durchmesser des gesuchten Kleinkreises festgelegt und damit auch der Konstruktionsmittelpunkt für den mit dem Zirkel zu ziehenden Kleinkreis gegeben.

Der so gewonnene Kleinkreis um den y -Pol wird nur durch einen der vier vorhin herausgeschnittenen Punkte gehen, an den anderen drei aber vorbeilaufen. Damit ist dann in voller Eindeutigkeit die kristallo-

1) Bei der Einmessung eines Karlsbader Zwillings pflegt man die Verwachsungsfläche als 010 anzusehen. Damit wäre also schon die notwendige zweite Raumrichtung (010-Normale) gegeben. Leider ist aber diese »010-Fläche« selten gut entwickelt und entspricht meist nur angenähert der richtigen 010-Lage oder sie erweist sich überhaupt nicht als eben. Daher ist es ungünstig, auf diese Einmessung allein die kristallographische Orientierung aufbauen zu wollen.

graphische Lage des gesuchten Punktes (z. B. der A -Achse) gegeben (Fig. 1)¹⁾. In der Praxis mögen sich wohl immer Fehlerdreiecke einstellen und dann gilt der Schwerpunkt des kleinsten Fehlerdreieckes als die gesuchte Lage.

Es läßt sich demnach selbst in dem kristallographisch ungünstigsten Falle des triklinen Systems ohne Verwendung von Spuren einzelner Kristallflächen, nur aus den Daten der Zwillingsoptik die kristallographisch richtige Orientierung der Indikatrix erschließen, wenn Einmessungen nach drei Zwillingsgesetzen oder (mit Einschränkungen) mindestens nach zwei Zwillingsgesetzen vorliegen. Mit Erhöhung der Symmetrie, also schon im monoklinen System, können schon zwei oder nur ein Zwillingsgesetz ausreichen, die eindeutige kristallographische Orientierung der Indikatrix vorzunehmen.

Eingegangen am 22. September 1943.

1) Der Deutlichkeit halber ist in dieser Figur der y -Pol übertrieben weit vom 010-Pol gezeichnet. In Wirklichkeit liegt er nur etwa 3° von 010 entfernt.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Die Symmetriebedingungen für axiale Strahlungsquellen in Kristallgittern.

Von W. Kleber, Bonn, z. Zt. Wehrmacht.

Hellwege (Z. Phys. 119 [1942] 325) hat mit gutem Erfolg versucht, die Symmetrie atomarer Strahlungsfelder in Kristallen im Zusammenhang mit der Gittersymmetrie zu deuten. Das im Gitter eingebaute Ion oder Atom steht ja unter dem Einfluß des elektrostatischen Gitterfeldes, das eine Aufspaltung der Spektrallinien analog dem Stark-Effekt bedingt. Naturgemäß sind damit die Übergangswahrscheinlichkeiten der Kristallbausteine richtungsabhängig, so daß auch die Strahlungsfelder im allgemeinen Falle anisotrop erscheinen müssen. Entsprechend ist zu erwarten, daß die Symmetrie der Strahlungsfelder der Gittersymmetrie zugeordnet werden kann. Besonders interessant sind für eine solche Erörterung die Strahlungsquellen mit axialer Symmetrie. Diese können ja zurückgeführt werden auf Elektronensprünge, die den elektrischen oder magnetischen Dipolen und Quadrupolen korrespondieren. Die Orientierung solcher axialsymmetrischer Strahlungsquellen zum Kristallgitter entscheidet über die Symmetrie des beobachtbaren Strahlungsfeldes.

Bei seiner Diskussion kommt Hellwege zu dem Ergebnis, daß der einfache Polarisationsversuch nur dann das Strahlungsfeld eines fest orientierten Dipols gibt, wenn folgende beiden Bedingungen erfüllt sind: 1. Alle gleichwertigen Dipole sind untereinander parallel in einer ausgezeichneten Kristallrichtung orientiert, und 2. diese ausgezeichnete Kristallorientierung stimmt überein mit einer Achse der Indikatrix. Bei der weiteren Diskussion der Kristallklassen in Hinsicht der beiden angeführten Bedingungen zeigt schließlich Hellwege, daß kubische und im allgemeinen auch triklin Kristalle die beiden Bedingungen nicht gleichzeitig erfüllen.

Die zweite Bedingung interessiert hier nicht weiter. Die erste Bedingung soll im folgenden von einem allgemeineren (kristallographischen) Standpunkt aus diskutiert werden, als dies von Hellwege durchgeführt worden ist. Kristallographisch gesehen ist das Problem dies: Es sollen die singulären Vektoren in den einzelnen Kristallklassen festgestellt werden. Diese Frage läßt sich in der Weise verallgemeinern, daß wir die kristallographisch möglichen Vektorbüschel suchen. Das Problem ist einfach zu lösen, wenn wir dualistisch den Vektorbüscheln die Kristallformen, den kristallographischen Vektoren die Kristallflächen zuordnen. Dabei können wir ohne weiteres die Vektoren mit den Flächennormalen identifizieren, wenn wir nur auch nicht-rationale Flächen zulassen. Das ist aber symmetriemäßig ohne Bedeutung. In Analogie zu den Kristallformen können wir dann

von »pedialen, pinakoidalen, sphenoidischen, domatischen, prismatischen usw. Vektorbüscheln« reden. Beispielsweise sind in der domatischen Klasse ($C_2 = m$) folgende „Vektorbüschel« möglich: $[100]$, $[001]$, $[h01]$ als »pediale Vektorbüschel«, $[010]$ als »pinakoidales Vektorbüschel« und $[okl]$, $[hko]$, $[hkl]$ als »domatische Vektorbüschel«. Dabei entsprechen die pedialen bzw. pinakoidalen Vektorbüschel den speziellen Fällen der »singulären« kristallographischen Vektoren. Der pediale Vektor ist identisch mit dem einfachen Vektor, das pinakoidale Büschel kann als »inverses Vektorpaar« mit Symmetriezentrum aufgefaßt werden.

Für unsere Betrachtung, die ja nur Dipole bzw. Quadrupole betrifft, sind Klassen, die sich nur durch das Vorhandensein bzw. Nichtvorhandensein eines Symmetriezentrums unterscheiden, gleichwertig. Insbesondere sind also pediale und pinakoidale Vektorbüschel als gleichwertig in Rechnung zu stellen.

Nun läßt sich unsere Problemstellung kurz formulieren. Die Frage lautet: »In welchen Kristallklassen finden sich singuläre Vektoren, d. h. also pediale oder pinakoidale Vektorbüschel?« Die Durchmusterung der 32 Klassen zeigt sofort, daß außer den 5 kubischen Klassen alle übrigen 27 Klassen singuläre Vektoren enthalten können. Alle Klassen des kubischen Systems enthalten dagegen keine pedialen oder pinakoidalen Gruppen. Bei den Klassen der wirteligen Systeme sind es jeweils die Hauptachsen, denen pediale bzw. pinakoidale Vektoren entsprechen. Im rhombischen System kommen die Richtungen $[100]$, $[010]$ und $[001]$ in Frage. Im monoklinen System sind außerdem noch die $[h01]$ -Richtungen in Betracht zu ziehen. Schließlich existieren im triklinen System überhaupt nur pinakoidale bzw. pediale Vektoren.

Auf die angegebene Weise folgt unmittelbar das Ergebnis Hellweges: Bei kubischen Kristallen müssen stets »drehbare« Strahlungsquellen vorgetauscht werden.

Mineralogisch-Petrologisches Institut, Bonn, im Oktober 1943.

Eingegangen am 11. Oktober 1943.

Ionendeformation in binären Verbindungen der Alkalien und Erdalkalien.

Von Ernst Kordes, Posen.

A. Einleitung.

Die bisherigen Erfahrungen über die Molrefraktion, besonders von K. Spangenberg, M. Haase sowie von K. Fajans und seinen Schülern neben zahlreichen anderen Forschern haben ergeben, daß bei Ionenverbindungen im allgemeinen keine Additivität der Refraktion der Ionen vorhanden ist, vielmehr werden oft deutliche Abweichungen von der Additivität beobachtet. Diese Abweichungen sind besonders von K. Fajans und seinen Schülern auf eine Deformation der Elektronenhüllen durch gegenseitige Beeinflussung der Ionen zurückgeführt worden.

Im scheinbaren Gegensatz zu obigen Tatsachen stehen die Erfahrungen der Kristallchemie. Die Strukturuntersuchungen zeigen bei gleicher Koordinationszahl weit häufiger als die Molrefraktion eine recht gute Additivität der Ionenabstände. Hierdurch war es erstmalig V. M. Goldschmidt gelungen, aus den Ionenabständen subtraktiv Wirkungsradien der Ionen zu erhalten, die sich scheinbar als nahezu konstant erwiesen. Nur bei Anwesenheit von besonders stark deformierbaren oder deformierenden Ionen treten deutlichere Abweichungen von der Additivität der Ionenabstände auf. Diese Zusammenhänge sind bereits von V. M. Goldschmidt in seinen «Geochemischen Verteilungsgesetzen» ausführlich behandelt worden.

Zwischen der Refraktion und dem Wirkungsradius von Ionen besteht ein enger Zusammenhang, indem beide ein Maß für die Ionengröße liefern. Dieser Zusammenhang ergibt sich auch in quantitativer Hinsicht aus einer vom Verfasser gefundenen empirischen Beziehung. Wenn also die Molrefraktion der Verbindungen gegen eine allgemeine Additivität der Ionenrefraktion spricht, so kann die vielfach beobachtete Additivität der Ionenabstände eine nur scheinbare sein. Letztere wird offenbar nur vorgetäuscht; die bei der gegenseitigen Beeinflussung der Ionen erfolgenden Deformationen von Anion und Kation heben sich offensichtlich häufig mehr oder weniger auf, so daß keine deutliche Abweichung der Ionenabstände von der Summe der Radien der undeformierten Ionen eintritt.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, diese Ionendeformation in Verbindungen hinsichtlich ihrer Größe quantitativ aufzuklären, um auf diese Weise zugleich Näheres über die gegenseitige Beeinflussung von Ionen zu erfahren.

Als Weg zu diesem Ziel diene die gleichzeitige genauere Untersuchung der bekannten Molrefraktionen und Ionenabstände.

Die bereits erwähnte vom Verfasser gefundene Beziehung zwischen der Ionenrefraktion und dem Wirkungsradius der Ionen hatte folgende Gestalt¹⁾:

$$\left(\sqrt[3]{\frac{R}{0,603}}\right)^{2/3} = k \cdot r_u. \quad (1)$$

Der Zahlenfaktor 0,603 ergibt sich aus der Loschmidtschen Zahl. R bedeutet die nach der bekannten Gleichung von Lorentz-Lorenz:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{D}$$

(n = Lichtbrechungsquotient, M = Molekulargewicht, D = Dichte) sich ergebende Refraktion des Ions²⁾. r_u ist der sogenannte univalente Ionenradius, der mit dem Radius des Ions von der tatsächlichen Wertigkeit z nach L. Pauling³⁾ durch folgende Beziehung verknüpft ist:

$$r_u = r_z \cdot z^{\frac{\nu}{\nu-1}} \quad (2)$$

Der Bornsche Abstoßungsexponent ν ist für jede Konfiguration der äußersten Elektronenhülle, also für jede lange Horizontalreihe des Periodischen Systems der Elemente eine Konstante. Der Exponent ν steht wiederum, wie der Verfasser an anderer Stelle gezeigt hat⁴⁾, in einer einfachen Beziehung zur Hauptquantenzahl der Atome.

Der Koeffizient k in Gleichung (1) hat für sämtliche edelgasähnliche Ionen die Größe 1,000. Für die edelgasunähnlichen Ionen, wie z. B. Cu^{1+} , Ag^{1+} , Zn^{2+} , Pb^{4+} u. a. m. ergab sich auf Grund ihrer bisher nur recht ungenau ermittelten Refraktionen als angenäherter Mittelwert $k = 1,19$. Es hat sich mittlerweile herausgestellt, daß der Koeffizient k in engem Zusammenhang mit dem Bau der äußersten Elektronenschale der Ionen steht.

1) E. Kordes, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 249—260.

2) Auf welche Weise man aus der Molrefraktion der Verbindungen in verdünnten Lösungen oder auf anderem Wege die Refraktion der einzelnen Ionen ermittelt, siehe z. B. bei K. Fajans und G. Joos, Z. Physik 28 (1924) 1—46; K. Fajans, Z. physik. Chem. (B) 24 (1934) 103—154.

3) L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 49 (1927) 765.

4) E. Kordes, Z. physik. Chem. (B) 48 (1940) 91—107.

Bringt man den Koeffizienten $k = 1,19$ auf die linke Seite der Gleichung (1), so erhält man nach einfacher Umformung:

$$\left(\sqrt[3]{\frac{R}{0,603} \cdot \frac{1}{2,25}} \right)^{2/3} = \left(\sqrt[3]{\frac{R}{0,603} \cdot \frac{8}{18}} \right)^{2/3} = r_u. \quad (3)$$

Der Quotient 8:18 entspricht dem Verhältnis der Zahl der äußersten Elektronen bei den edelgasähnlichen Ionen zu derjenigen bei den zugehörigen edelgasunähnlichen Ionen. Bei den edelgasähnlichen Ionen hat dieser Quotient entsprechend die Größe 2:2 (Helium-Reihe) bzw. 8:8 (Ne-, Ar-, Kr-, X- und Rn-Reihe), also 1,000. Hierdurch ergibt sich für die edelgasähnlichen Ionen $k = 1,000$ und für die edelgasunähnlichen Ionen der genaue Wert $k = 1,1965$, der mit dem seinerzeit empirisch gefundenen Mittelwert $k = 1,19$ bestens übereinstimmt.

Für den Exponenten auf der linken Seite der Gleichung (1) wurde vom Verfasser der Wert $2/3 = 0,667$ angegeben. Diese Größe ergab sich beim Vergleich der von L. Pauling, K. Fajans und Mitarbeitern und anderen Forschern gefundenen Refraktion der freien Ionen mit den bekannten von V. M. Goldschmidt u. a. ermittelten empirischen bzw. mit den von L. Pauling halbtheoretisch berechneten Ionenradien für Strukturen vom NaCl-Typus ($KZ = 6 + 6$). Man erhält mithin aus der Refraktion, vermittelt Gleichung (1) nur die für NaCl-Strukturen gültigen Ionenradien. Bei anderen Strukturen muß man daher für genaue Berechnungen die üblichen von V. M. Goldschmidt empirisch ermittelten Korrekturen anbringen.

Der Gleichung (1) kann man übrigens noch eine anschaulichere Gestalt geben. Beachtet man, daß die Refraktion eine Volumengröße darstellt, so ist $R/0,603$ gewissermaßen das optisch gefundene Volumen $v_{\text{opt.}}$ der einzelnen Ionen in \AA^3 . Betrachtet man die Ionen in erster Näherung als Kugeln, so entspricht dem Volumen $v_{\text{opt.}}$ ein Radius $r_{\text{opt.}}$ ¹⁾. Wir erhalten somit:

$$\frac{R}{0,603} = v_{\text{opt.}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{\text{opt.}}^3. \quad (4)$$

Setzt man diese Größe in Gleichung (1) ein, so ergibt sich nach einfacher Umformung und Zusammenfassung der Konstanten folgende Beziehung:

$$r_{\text{opt.}} = 0,62 \cdot (k \cdot r_u)^{3/2} \quad (5)$$

1) Nach der bekannten Beziehung

$$R = \frac{4}{3} \pi N \cdot \alpha,$$

in der α die Polarisierbarkeit und N die Lochschmidtsche Zahl bedeutet, gilt zugleich: $r_{\text{opt.}} = \sqrt[3]{\alpha \cdot 10^8} \text{ \AA}.$

Wie weiter unten gezeigt wird, hat man in der Molrefraktion der Verbindungen ein empfindliches Mittel zur Überprüfung der Radien der undeformierten Ionen. Hierbei stellte sich heraus, daß die vom Verfasser berechneten Radien¹⁾ von Br^{1-} 1,90 Å und Rb^{1+} 1,47 Å offensichtlich etwas zu klein sind. Die entsprechenden Werte von L. Pauling sowie von V. M. Goldschmidt sind bei Brom 1,95 bzw. 1,96 Å und bei Rubidium 1,48 bzw. 1,49 Å. Bei der Untersuchung der Alkalihalogenide ergab ein Br^{1-} -Radius $r = 1,90$ Å ein starkes Herausfallen der Molrefraktion der Bromide aus der allgemeinen Gesetzmäßigkeit (vgl. weiter unten Fig. 2), die zu einem Wert $r = 1,975$ Å für Br^{1-} führte. Hieraus folgte wiederum, daß die Ionenradien der edelgasähnlichen Ionen der Kryptonreihe nach der Gleichung:

$$r_u = \frac{13,27}{Z - 28,28}$$

zu berechnen sind. Demnach hat die Abschirmungskonstante S bei dieser Ionenreihe nicht den in der zitierten Arbeit des Verfassers angegebenen Wert 28,00, sondern 28,28. Die Abschirmungskonstante S setzt sich hier demnach aus folgenden Werten zusammen:

$$S = Z - c_z - 6 - 2 \cdot 0,860$$

(Z = Ordnungszahl, c_z = Zahl der Valenzelektronen); d. h. von den äußeren 8 Elektronen üben (ebenso wie bei der vorhergehenden Ar -Reihe) nur die äußersten 6 p -Elektronen keine abschirmende Wirkung aus, während den zwei äußersten s -Elektronen noch eine wenn auch nur geringe abschirmende Wirkung auf die äußere Elektronenhülle zukommt, und zwar bei der Kryptonreihe von der Wirkung $1 - 0,860 = 0,140$. Mithin sind die früher vom Verfasser für die Kryptonreihe berechneten Ionenradien auf Grund der vorliegenden Untersuchung sämtlich um einen geringen Betrag zu erhöhen. In Tabelle I sind die neuen korrigierten Werte den früher berechneten und den von L. Pauling sowie von V. M. Goldschmidt berechneten Ionenradien gegenübergestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurden für die Alkali- und Erdalkaliverbindungen stets die vom Verfasser in der zitierten Arbeit berechneten Radien der undeformierten Ionen (für $NaCl$ -Struktur) benutzt. Die dazugehörigen Refraktionen R der undeformierten Ionen ergeben sich aus diesen berechneten Ionenradien bei Anwendung der Gleichung (1). Da es sich bei den hier behandelten Verbindungen nur um edelgasähnliche Ionen handelt, war in Gleichung (1) $k = 1,000$ zu setzen. In Tabelle II sind zur besseren Übersicht die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Werte der Radien und Refraktionen der undeformierten Ionen gesondert zusammengestellt.

1) E. Kordes, Z. physik. Chem. (B) 48 (1940) 91–107.

Tabelle I. Radien der edelgasähnlichen Ionen der Kryptonreihe¹⁾.

	Ge^{4-}	As^{3-}	Se^{2-}	Br^{1-}	Kr	Rb^{1+}	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}	Nb^{5+}	Mo^{6+}	Mn^{7+}	Ru^{8+}
r_u	3,567	2,811	2,320	1,975	1,719	1,522	1,365	1,238	1,132	1,043	0,967	0,901	0,844
ber. neu	2,67	2,24	2,01	1,97	—	1,52	1,18	0,98	0,85	0,75	0,66	0,60	0,55
ber. alt	2,48	2,11	1,91	1,90	—	1,47	1,15	0,96	0,828	0,73	0,65	0,59	0,54
P.	2,72	2,22	1,98	1,95	—	1,48	1,13	0,93	0,80	0,70	0,62	—	—
G.	—	—	1,91	1,96	2,04 ³⁾	1,49	1,27	1,06	0,87	0,69	—	—	—

1) Die neu berechneten Werte von r_z sind fett gedruckt. P. = berechnete Werte nach L. Pauling. G. = empirische Werte nach V. M. Goldschmidt.

2) Nach G. Natta und A. G. Nasini, Nature 125 (1930) 889.

Tabelle II. Berechnete Radien und Refraktionen der ein- und zweiwertigen Ionen mit edelgasähnlicher Elektronenhülle.

ν	Li^{1+}	Be^{2+}	O^{2-}	F^{1-}	Ne^{1+}	Mg^{2+}	S^{2-}	Cl^{1-}	K^{1+}	Ca^{2+}	Se^{2-}	Br^{1-}	Rb^{1+}	Sr^{2+}	Te^{2-}	J^{1-}	Cs^{1+}	Ba^{2+}
	5,06				7,25			9,14				10,63				11,82		
r_u in Å	0,708	0,531	1,689	1,340	0,949	0,829	2,190	1,802	1,334	1,181	2,320	1,975	1,522	1,365	2,610	2,235	1,740	1,565
r_z in Å	0,708	0,377	1,350	1,340	0,949	0,664	1,840	1,802	1,334	0,990	2,009	1,975	1,522	1,182	2,290	2,235	1,740	1,375
R in cm ⁻¹	0,127	0,035	6,35	2,26	0,476	0,259	20,50	8,56	2,22	1,276	26,56	12,89	3,99	2,450	45,20	22,50	7,28	4,52

B. Allgemeine Beziehungen zwischen der Refraktion und Größe der deformierten Ionen.

Bereits 1939 hat Verfasser¹⁾ darauf hingewiesen, daß man durch gleichzeitige Ausnützung der Molrefraktion und der Ionenabstände sowohl die Radien als auch die Refraktionen der Anionen und Kationen direkt berechnen kann, und daß die auf diese Weise erhaltenen Werte die Radien und Refraktionen der in den Verbindungen enthaltenen deformierten Ionen darstellten. Dies ergibt sich aus folgender Überlegung. Bezeichnet man die Radien und Refraktionen der in den Verbindungen enthaltenen deformierten Ionen mit $[r]$ bzw. $[R]$ — zum Unterschied von den entsprechenden Größen r bzw. R der undeformierten Ionen —, so erhalten wir für die Molrefraktion MR der binären Verbindungen die Gleichung²⁾:

$$MR = [R_+] + [R_-] \quad (6)$$

und für den Ionenabstand $[r_+] + [r_-]$ mittels Gleichung (1) und (2) die Beziehung²⁾:

$$[r_+] + [r_-] = \left(\sqrt[3]{\frac{[R_+]}{0,603}} \right)^{2/3} \cdot z^{-\frac{2}{v_+-1}} + \left(\sqrt[3]{\frac{[R_-]}{0,603}} \right)^{2/3} \cdot z^{-\frac{2}{v_- -1}} \quad (7)$$

Um die Refraktionen $[R_+]$ und $[R_-]$ der deformierten Ionen zu erhalten, muß man also die gefundene Molrefraktion der gesamten Verbindung so aufteilen, daß die Refraktionen der beiden Ionen mit Gleichung (7) den gefundenen Ionenabstand $[r_+] + [r_-]$, ergeben. Hierbei erhält man im allgemeinen zwei verschiedene Aufteilungen der Molrefraktion der Verbindung, die beide Ionenrefraktionen ergeben, die mit Gleichung (7) zu einem richtigen Ionenabstand führen. So erhält man z. B. für BaO bei einer gemessenen Molrefraktion von $12,42 \text{ cm}^3$ den gefundenen Ionenabstand von $2,76 \text{ Å}$ bei folgender Aufteilung der Molrefraktion:

$$\begin{array}{rcl} 1. \begin{array}{l} [R_+] = 3,65 \text{ cm}^3 \\ [R_-] = 8,77 \text{ cm}^3 \end{array} & \rightarrow & \begin{array}{l} [r_+] = 1,31 \text{ Å} \\ [r_-] = 1,45 \text{ Å} \end{array} \\ \hline & & MR = 12,42 \text{ cm}^3 \quad [r_+] + [r_-] = 2,76 \text{ Å} \\ \\ 2. \begin{array}{l} [R_+] = 9,46 \text{ cm}^3 \\ [R_-] = 2,96 \text{ cm}^3 \end{array} & \rightarrow & \begin{array}{l} [r_+] = 1,62 \text{ Å} \\ [r_-] = 1,14 \text{ Å} \end{array} \\ \hline & & MR = 12,42 \text{ cm}^3 \quad [r_+] + [r_-] = 2,76 \text{ Å} \end{array}$$

1) E. Kordes, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 327—343.

2) Mit v_+ und v_- sind die Bornschen Abstoßungsexponenten (vgl. Gleichung 2) der Kationen bzw. Anionen bezeichnet.

Entsprechend liefert z. B. KCl , bei dem der Ionenabstand $3,14 \text{ \AA}$ und die Molrefraktion $10,85 \text{ cm}^3$ beträgt, folgende zwei Radienpaare:

K^{1+}	Cl^{1-}
1. $1,33 \text{ \AA}$	$1,81 \text{ \AA}$
2. $1,81 \text{ \AA}$	$1,33 \text{ \AA}$

Da man in der Regel das zu erwartende Radienverhältnis auf Grund des Größenverhältnisses der undeformierten Ionen bereits angenähert kennt, ist meist leicht zu entscheiden, welches der beiden Radienpaare in der Verbindung tatsächlich vorliegen dürfte.

In dieser Weise wurden die Molrefraktionen und die Ionenabstände sämtlicher binärer Verbindungen der Alkalien und Erdalkalien sorgfältig ausgewertet, wobei gegen seitige Berührung der Ionenhüllen vorausgesetzt wurde. Die hierbei erhaltenen Refraktionen und Radien der in den Verbindungen enthaltenen deformierten Ionen wurden zu den gemessenen Molrefraktionen und Ionenabständen in Beziehung gebracht. Hierbei wurden bei beiden Gruppen von Verbindungen formal dieselben Gesetzmäßigkeiten festgestellt.

Als erste wichtige Gesetzmäßigkeit wurde erkannt, daß die gemessenen **Molrefraktionen** der Alkalihalogenide und ebenso auch der Oxyde, Sulfide, Selenide und Telluride der Erdalkalien proportional der **dritten Potenz des univalenten Radius** sowohl des undeformierten Anions als auch des undeformierten Kations ansteigen¹⁾.

Für die Alkalihalogenide ist die Gültigkeit dieser Gesetzmäßigkeit bezüglich des Anionenradius aus Fig. 2 deutlich zu erkennen. Hier sind die gemessenen Molrefraktionen der Verbindungen in Abhängigkeit von r_-^3 aufgetragen. (Bei einwertigen Ionen ist entsprechend der Paulingschen Gleichung (2) $r_u = r_z$.) Es ergeben sich in Fig. 2 innerhalb der Meßfehler Geraden, wobei jedem Kation eine bestimmte Gerade zukommt. Die

1) Diese Beziehung gilt auch für verschiedene andere Gruppen von Verbindungen der allgemeinen Formel $A_m B_n$. Da die Extrapolation der Geraden bis zu sehr geringen Radien der Anionen sowohl bei den Alkalihalogeniden (vgl. Fig. 2) als auch bei den Erdalkaliverbindungen z. T. zu negativen Molrefraktionen führen würde, so verliert obige lineare Beziehung im Bereich extrem kleiner Anionen ihre Gültigkeit. Doch hat diese Einschränkung, die sich ebenso auf Gleichung (6) bezieht, keine praktische Bedeutung, da so kleine Anionen in Wirklichkeit gar nicht vorkommen.

2) Hier wird der Sinn der elektrischen Ladung der Ionen rechts unten von r bzw. R angegeben, damit das Vorzeichen der elektrischen Ladung nicht als ein Vorzeichen des Exponenten angesehen wird.

Neigung der Geraden zur r_-^3 -Ordinate nimmt mit steigender Kationen-größe etwas zu.

Auf die Wiedergabe der analogen Figur mit r_+^3 als Ordinate und der entsprechenden zwei Figuren für die Verbindungen der Erdalkalien wird hier verzichtet.

Zur Veranschaulichung der Abweichung der gefundenen Molrefraktionen von der Additivität ist in Fig. 2 für die Cs^+ -Verbindungen auch die Kurve der unter der Annahme einer Additivität der Ionenrefraktionen berechneten Molrefraktionen miteingezeichnet.

Die bei der vorgenommenen Aufteilung der Ionenabstände und Molrefraktionen erhaltenen Refraktionen $[R]$ und Radien $[r]$ der deformierten Ionen führten ebenfalls zu einfachen Beziehungen. Für die Refraktion $[R_-]$ der deformierten Anionen in den Verbindungen wurde folgende Gleichung gefunden:

$$[R_-] \equiv a \cdot r_{-u}^3 - a' + f(r_{+u}^3) \quad (6)$$

in der a und a' innerhalb der binären Verbindungen der Alkalien bzw. Erdalkalien jeweils allgemeingültige Konstanten darstellen.

Für die Refraktion $[R_+]$ der deformierten Kationen wurde eine formal ähnliche Beziehung:

$$[R_+] = b \cdot r_{+u}^3 + f(r_{-u}^3) \quad (7)$$

erhalten, in der b ebenfalls eine für jede Gruppe der Verbindungen allgemeingültige Konstante ist.

Für die Molrefraktion MR der gesamten Verbindung erhalten wir demnach aus den Gleichungen (6) und (7) die bereits erwähnte lineare Abhängigkeit der Molrefraktion MR von r_{+u}^3 und r_{-u}^3 :

$$MR = [R_-] + [R_+] = a \cdot r_{-u}^3 + b \cdot r_{+u}^3 + f(r_{+u}^3) + f(r_{-u}^3) - a'. \quad (8)$$

in den Gleichungen (6) und (7) bedeutet das Glied $(a \cdot r_{-u}^3 - a')$ bzw. $b \cdot r_{+u}^3$ den Grenzwert der Refraktion des Anions bzw. Kations, wenn in der Verbindung das entgegengesetzt geladene Ion den Radius $r = 0$ hat. Man kann daher Gleichung (6) und (7) auch folgendermaßen schreiben:

$$[R_-] = [R_-]_{r_{+}=0} + f(r_{+u}^3) \quad (6a)$$

$$[R_+] = [R_+]_{r_{-}=0} + f(r_{-u}^3). \quad (7a)$$

Eine entsprechende Schreibweise würde sich auch für Gleichung (8) ergeben. Während mithin $[R_-]_{r_{+}=0}$ und $[R_+]_{r_{-}=0}$ für jedes Anion bzw. Kation eine Konstante ist, die sich wiederum aus den allgemeinen Konstanten a und a' bzw. b der Gleichung (6) bzw. (7) und dem dazugehörigen Radius

des undeformierten Ions ergibt, berücksichtigt das zweite Glied $f(r_{+u}^3)$ bzw. $f(r_{-u}^3)$ die deformierende Wirkung, die durch die Anwesenheit des entgegengesetzt geladenen Partnerions hervorgerufen wird. Die stärkste Deformation, die sich hierbei als Verminderung der Ionenrefraktion auswirkt, tritt auf, wenn das entgegengesetzt geladene Partnerion den Radius $r = 0$ hat. Die Refraktionsverminderung gegenüber dem undeformierten Ion nimmt entsprechend dem zweiten Glied $f(r_u^3)$ bei Vergrößerung des Partnerions proportional der dritten Potenz seines univalenten Radius ab.

Die Gestalt der hier gefundenen Gleichungen (6a) und (7a) veranlaßte folgende modellmäßige Vorstellung von den in dieser Arbeit zu behandelnden Problemen.

Ausgangspunkt der Betrachtung ist die Größe und Refraktion eines Ions, wenn das in der binären Verbindung mitanwesende Partnerion den Radius $[r] = 0$ und daher entsprechend Gleichung (1) auch die Refraktion $[R] = 0$ hat. In diesem Fall grenzt bei Berührung der Ionen der Kern des entgegengesetzt geladenen Partnerions unmittelbar an die äußere Elektronenhülle des betrachteten Ions. Denkt man sich nunmehr das Partnerion langsam größer werden, so entfernt sich sein Kern immer mehr von der äußeren Elektronenhülle des zur Untersuchung stehenden Ions. Hierbei wächst der Radius und die Refraktion dieses Ions stetig an. Die quantitative Aufklärung dieser gegenseitigen Beeinflussung der Ionen hinsichtlich ihrer Größe und Refraktion ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Unter den tatsächlich vorhandenen ein- und zweiwertigen Ionen steht uns nur ein einziges Ion, das Proton H^+ zur Verfügung, dessen Radius praktisch die Größe null hat. Den oben erwähnten Grenzfall können wir somit nur bei den Halogenwasserstoffen erwarten, doch tritt hier infolge der vorhandenen extrem starken Polarisations- bzw. Deformationswirkungen, die sogar zur Dipolbildung führen, insofern eine Komplikation hinzu, als die Halogenwasserstoffe im reinen Zustand bereits keine Ionen-, sondern ausgesprochene Molekülverbindungen sind. Bei den zweiwertigen Kationen hat das undeformierte Be^{2+} schon einen Radius von $0,37 \text{ \AA}$ und bei den kleinsten Anionen, F^- und O^{2-} , beobachten wir im undeformierten Zustand sogar Radien von $1,34$ bzw. $1,35 \text{ \AA}$. Doch auch schon bei der einzigen binären Berylliumverbindung, deren Molrefraktion bekannt ist, dem BeO , machen sich in den physikalischen Eigenschaften durch starke Polarisationswirkungen verursachte Abweichungen von den Eigenschaften normaler Ionenverbindungen bemerkbar.

Tabelle III. Alkalihalogenide

		<i>HF</i>	<i>HCl</i>	<i>HE</i>	<i>HJ</i>	<i>LiF</i>	<i>LiCl</i>	<i>LiBr</i>
Ionen- refraktion in cm ³	[<i>R</i> ₋]	1,802	7,245	10,172	15,648	2,111	7,495	10,385
	[<i>R</i> ₊]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,195	0,297	0,351
Mol- refraktion in cm ³	ber.	1,802	7,245	10,172	15,648	2,306	7,792	10,736
	gef.	1,90 ²⁾	6,67 ²⁾	9,14 ²⁾	13,74 ²⁾	2,337	7,587	10,560
	Δ	+ 0,10	- 0,54	- 1,03	- 1,91	+ 0,031	- 0,215	- 0,176
	addit.	2,26	8,56	12,88	22,50	2,39	8,69	13,02
Ionen- radius in Å	[<i>r</i> ₋]	1,27	1,73	1,87	2,06	1,321	1,751	1,882
	[<i>r</i> ₊]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,778	0,854	0,887
Ionen- abstand in Å	ber.	1,27	1,73	1,87	2,06	2,099	2,605	2,769
	gef.	1,30 ⁷⁾	1,66 ⁷⁾	1,79 ⁷⁾	2,00 ⁷⁾	2,020	2,566	2,745
	Δ	+ 0,03	- 0,07	- 0,08	- 0,06	- 0,079	- 0,039	- 0,024
	addit.	1,34	1,80	1,97	2,23	2,048	2,510	2,683

		<i>KBr</i>	<i>KJ</i>	<i>RbF</i>	<i>RbCl</i>	<i>RbBr</i>	<i>RbJ</i>	<i>CsF</i>
Ionen- refraktion in cm ³	[<i>R</i> ₋]	11,632	16,715	4,866	9,732	12,343	17,235	6,382
	[<i>R</i> ₊]	2,348	3,031	1,937	2,945	3,486	4,499	2,896
Mol- refraktion in cm ³	ber.	13,980	19,746	6,803	12,677	15,829	21,734	9,278
	gef.	13,983	19,751	6,740	12,549	15,778	21,708	9,507 ³⁾
	Δ	+ 0,003	+ 0,005	- 0,063	- 0,128	- 0,051	- 0,026	+ 0,229
	addit.	15,11	24,72	6,19	12,49	16,88	26,43	9,54
Ionen- radius in Å	[<i>r</i> ₋]	1,930	2,092	1,590	1,855	1,956	2,106	1,689
	[<i>r</i> ₊]	1,353	1,432	1,296	1,423	1,477	1,563	1,417
Ionen- abstand in Å	ber.	3,283	3,524	2,886	3,278	3,433	3,669	3,106
	gef.	3,293	3,525	2,815	3,286	3,434	3,663	3,026 ³⁾
	Δ	+ 0,010	+ 0,001	- 0,071	+ 0,008	+ 0,001	- 0,006	- 0,084
	addit.	3,309	3,569	2,962	3,324	3,497	3,757	3,080

1) Sofern nichts anderes erwähnt wird, sind die gefundenen Ionenabstände der Zusammenstellungen von V. M. Goldschmidt (*»Geochemische Verteilungsgesetze«* Heft VII und VIII) und die gefundenen Molrefraktionen einer zusammenfassenden Arbeit von K. Spangenberg (*Z. Kristallogr.* 57 [1923] 494) entnommen. 2) Zitiert bei P. Wulff und H. K. Cameron (*Z. physik. Chem. [B]* 10, [1930] 347). 3) Ungenauer Wert; vgl. K. Spangenberg, a. a. O. 4) Für die α -Modifikation (*NaCl*-Struktur) berechnete Molrefraktion; nach K. Spangenberg, a. a. O. 5) Mittelwert für die doppelbrechende Wurtzit-Struktur nach P. Wulff und H. K. Cameron, a. a. O. 6) Für *CsCl*-Struktur. 7) Ionenabstand berechnet aus gefundenem Atomabstand (zitiert bei

mit $NaCl$ -Struktur¹⁾.

LiJ	NaF	$NaCl$	$NaBr$	NaJ	KF	KCl		
1 ⁵ 800 0,453	2,544 0,470	7,847 0,714	10,694 0,845	16,026 1,091	3,866 1,305	8,920 1,984	[R_-] [R_+]	Ionen- refraktion in cm^3
16,253 15,978 - 0,275	3,014 3,016 + 0,002	8,561 8,517 - 0,044	11,539 11,560 + 0,021	17,117 17,073 - 0,044	5,171 5,162 - 0,009	10,904 10,846 - 0,058	ber. gef. Δ	Mol- refraktion in cm^3
22,03	2,74	9,04	13,37	22,98	4,48	10,78	addit.	
2,066 0,939	1,377 0,946	1,769 1,038	1,895 1,078	2,073 1,141	1,511 1,187	1,820 1,303	[r_-] [r_+]	Ionen- radius in Å
3,005 3,025 + 0,020	2,323 2,310 - 0,013	2,807 2,814 + 0,007	2,973 2,981 + 0,008	3,214 3,231 + 0,017	2,698 2,664 - 0,034	3,123 3,107 + 0,016	ber. gef. Δ	Ionen- abstand in Å
2,943	2,289	2,751	2,924	3,184	2,674	3,136	addit.	

$CsCl$	$CsBr$	CsJ	NH_4F	NH_4Br	NH_4Cl	NH_4J		
10,961 4,403	13,419 5,210	18,024 6,726	4,795 1,893	9,674 2,877	12,292 3,405	17,198 4,396	[R_-] [R_+]	Ionen- refraktion in cm^3
15,364 (15,572 ⁴⁾ + 0,108	18,629 (18,949 ⁴⁾ + 0,320	24,750 (25,143 ⁴⁾ + 0,393	6,688 7,18 ⁸⁾ + 0,49	12,551 12,595 ⁸⁾ + 0,044	15,697 15,795 ⁸⁾ + 0,098	21,594 22,20 + 0,61	ber. gef. Δ	Mol- refraktion in cm^3
15,84	20,17	29,78	6,41	12,41	16,74	26,35	addit.	
1,905 1,555	1,993 1,615	2,128 1,709	1,585 1,289	1,853 1,415	1,954 1,469	2,105 1,555	[r_-] [r_+]	Ionen- radius in Å
3,460 3,457 ⁹⁾ - 0,003 3,542	3,608 3,605 ⁹⁾ - 0,003 3,715	3,837 3,829 ⁹⁾ - 0,008 3,975	2,874 (2,82 ⁹⁾ - 0,05 2,85	3,268 3,288 ¹⁰⁾ + 0,020 3,31	3,423 3,435 ¹¹⁾ + 0,012 3,48	3,660 3,662 + 0,002 3,74	ber. gef. Δ addit.	Ionen- abstand in Å

H. Stuart, Molekülstruktur [Verlag J. Springer, Berlin 1934], S. 79). 8) Ionen-
 abstand für $NaCl$ -Struktur; zitiert bei K. Spangenberg, a. a. O., S. 510. 9) Für
 $NaCl$ -Struktur durch Extrapolation erhalten. 10) Aus Mischkristallen mit $NaCl$ -
 Struktur für reines NH_4Cl extrapoliert; nach L. Vegard (Z. Physik, 5 [1921] 21); bei 250°
 fanden G. Bartlett und J. Langmuir bei α - NH_4Cl ($NaCl$ -Struktur) 3,2665 Å (J. Amer.
 chem. Soc. 43 [1921] 86, 89). 11) Aus Mischkristallen mit $NaCl$ -Struktur für reines
 NH_4Br berechnet; nach A. Erdal (Z. Kristallogr. 65 [1927] 75); bei 250° fanden
 G. Bartlett und J. Langmuir (a. a. O.) bei α - NH_4Br ($NaCl$ -Struktur) 3,450 Å.

C. Spezieller Teil.

1. Alkalihalogenide.

In der Tabelle III sind die gemessenen Molrefraktionen und Ionenabstände der Alkalihalogenide zusammengestellt. Die ersteren Werte sind einer Arbeit von K. Spangenberg¹⁾, die Ionenabstände den »Geochemischen Verteilungsgesetzen« von V. M. Goldschmidt, Heft VII und VIII²⁾, entnommen. Mit Ausnahme von $CsCl$, $CsBr$ und CsJ kristallisieren sämtliche Alkalihalogenide bei Zimmertemperatur mit $NaCl$ -Struktur. Für $CsCl$, $CsBr$ und CsJ sind in der Tabelle III die von V. M. Goldschmidt auf Grund von Extrapolation erhaltenen Ionenabstände für $NaCl$ -Struktur angegeben.

Neben den Alkalihalogeniden sind in Tabelle III auch die entsprechenden Werte der Ammoniumhalogenide und der Halogenwasserstoffe aufgenommen worden, auch wenn letztere im reinen Zustand, wie bereits erwähnt, Molekülverbindungen darstellen.

Die Refraktionen der einzelnen deformierten Ionen $[R_-]$ und $[R_+]$ in diesen Verbindungen wurden mit folgenden den Beziehungen (6) und (7) entsprechenden Gleichungen berechnet:

$$[R_-] = 1,580 r_-^3 - 2,000 + (0,984 - 0,0476 r_-^3) r_+^3 \quad (9)$$

$$[R_+] = 0,350 r_+^3 + 0,083 r_+^3 r_-^3 \quad (10)$$

Diese ergeben für die Molrefraktion der Alkalihalogenide die Gesamtgleichung:

$$MR = [R_-] + [R_+] = (1,580 + 0,0354 r_+^3) r_-^3 + 1,334 r_+^3 - 2,000 \quad (11)$$

Vergleicht man in Tabelle III die mit den Gleichungen (9) und (10) bzw. mit (11) berechneten Werte der Molrefraktion mit den gemessenen, so sind die Abweichungen Δ bei den meisten Verbindungen innerhalb der Meßfehler. Ermittelt man mit Gleichung (1) aus den berechneten Refraktionen $[R_-]$ und $[R_+]$ die dazugehörigen Radien $[r_-]$ und $[r_+]$ der deformierten Ionen und addiert sie zusammen, so erhält man die in Tabelle III als berechnet angegebenen Ionenabstände. Auch hier überschreitet die Differenz Δ zwischen den berechneten und den röntgenographisch gefundenen Ionenabständen nur bei ganz wenigen Verbindungen die experimentellen Fehlergrenzen.

1) K. Spangenberg, Z. Kristallogr. **57** (1923) 94.

2) V. M. Goldschmidt, Mitt. Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I Matem.-Naturvid. Kl., 1926, Nr. 2 und Nr. 8.

Aus der guten Übereinstimmung der berechneten Molrefraktionen und Ionenabstände mit den zugehörigen gefundenen Werten darf gefolgert werden, daß die berechneten Refraktionen und Radien $[R]$ bzw. $[r]$ tatsäch-

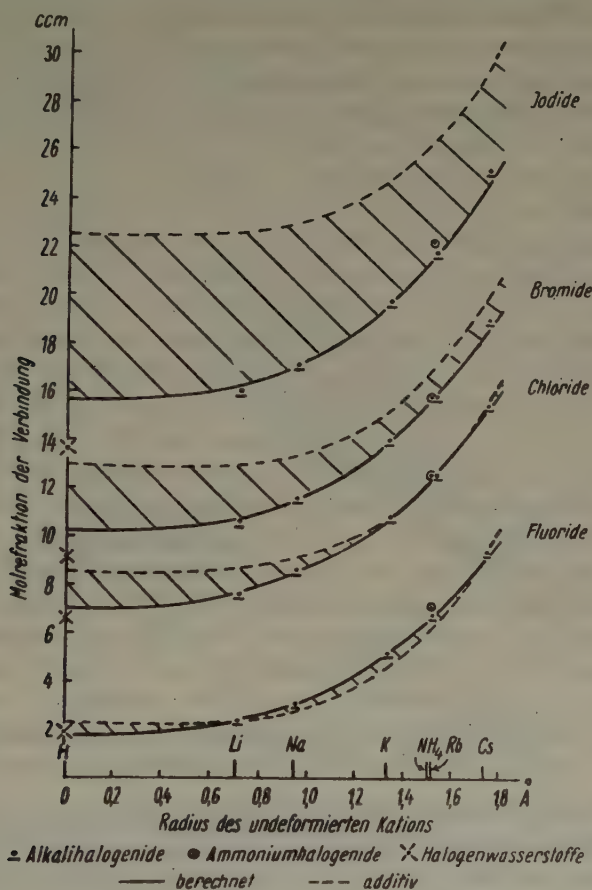


Fig. 1. Molrefraktion der Alkalihalogenide.

lich den in den Verbindungen enthaltenen deformierten Ionen zukommen.

In der Tabelle III sind außer den gefundenen und berechneten Werten der Refraktion, der Radien und der Ionenabstände auch die unter der Annahme der Additivität der Refraktion und Radien der undeformierten Ionen sich ergebenden Molrefraktionen und Ionenabstände aufgeführt. Hierbei wurden die in Tabelle II zusammengestellten Ionenrefraktionen

und Ionenradien benutzt. Man erkennt, daß bei der Molrefraktion die prozentualen Abweichungen von der Additivität im allgemeinen weit größer sind als bei den Ionenabständen. In Fig. 1 ist die Abhängigkeit der Molrefraktion vom Radius r_+ des undeformierten Kations graphisch dargestellt.

Aus der Figur ist zu ersehen, daß die Molrefraktion mit zunehmendem Radius entsprechend Gleichung (11) steil ansteigt. Die ausgezogenen, mit Gleichung (11) berechneten Kurven schmiegen sich den gefundenen Punkten

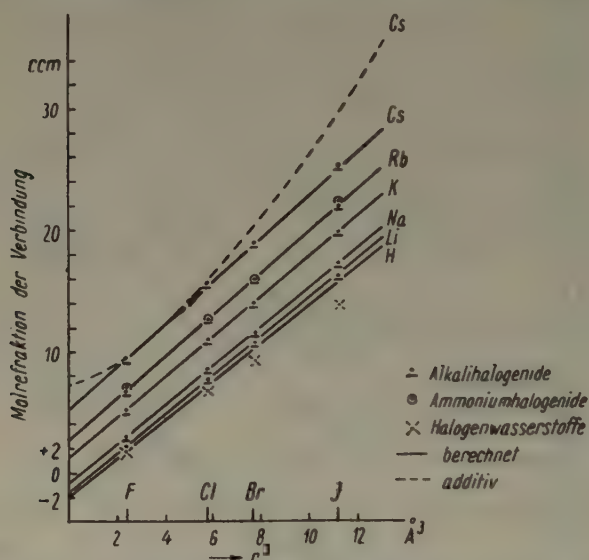


Fig. 2. Molrefraktion der Alkalihalogenide in Abhängigkeit von der dritten Potenz des Radius des undeformierten Anions.

gut an; nur bei den Halogenwasserstoffen, auf die weiter unten näher eingegangen wird, ist dies zum Teil nicht der Fall. Die Abweichung der gefundenen Werte von den in Fig. 1 gestrichelt eingezeichneten Kurven gibt die Abweichung der gemessenen bzw. berechneten Molrefraktion von der Additivität an. Je größer das Halogenion, also auch seine Deformierbarkeit ist, um so stärker ist im allgemeinen die Verminderung der Molrefraktion gegenüber der Summe der Refraktionen der undeformierten Ionen. Man erkennt zugleich aus der Kurve der Fluoride, daß mitunter infolge der Deformation auch eine Erhöhung der Molrefraktion der Verbindung eintreten kann. Die ist in der Gruppe der Alkalihalogenide bei NaF , KF und RbF der Fall.

Aus Fig. 2 erkennt man die Gültigkeit der linearen Abhängigkeit der Molrefraktion der Alkalihalogenide von der dritten Potenz des Radius

des undeformierten Anions. Dies bedeutet zugleich eine lineare Abhängigkeit der Molrefraktion vom Volumen des deformierten Ions. Ein analoges Bild würde die Darstellung der Abhängigkeit der Molrefraktion von der dritten Potenz des undeformierten Kationenradius ergeben. Die ausgezogenen Kurven sind hier wie auch in sämtlichen nachfolgenden Figuren mit den angegebenen Gleichungen berechnet.

In Tabelle III und den Figuren 1 und 2 sind auch die Werte der Halogenide des Ammoniums wiedergegeben, das sich hier, wie zu erwarten war, recht gut in die Gruppe der edelgasähnlichen Alkalien einfügt. Da bei gewöhnlicher Temperatur nur $\alpha\text{-NH}_4\text{J}$ NaCl -Struktur besitzt, $\beta\text{-NH}_4\text{Br}$ und $\beta\text{-NH}_4\text{Cl}$ dagegen in CsCl -Struktur und $\beta\text{-NH}_4\text{F}$ in Wurtzit-Struktur kristallisieren und erst bei höheren Temperaturen in die α -Form mit NaCl -Struktur übergehen, so liegen die bei gewöhnlicher Temperatur gemessenen Molrefraktionen der Ammoniumhalogenide in Fig. 2 nicht genau auf einer Geraden. Die Refraktionswerte von $\alpha\text{-NH}_4\text{J}$ und $\beta\text{-NH}_4\text{F}$ liegen etwas oberhalb der Rb -Werte, bei $\beta\text{-NH}_4\text{Br}$ und $\beta\text{-NH}_4\text{Cl}$ fallen sie mit denen von RbBr und RbCl praktisch zusammen.

Die Ionenabstände der in NaCl -Struktur kristallisierenden α -Modifikation der Ammoniumhalogenide stimmen mit denen der entsprechenden Rb -Salze praktisch überein (vgl. Tabelle III und die dazugehörigen Fußnoten). Nimmt man an, daß das NH_4^+ -Ion sich auch hinsichtlich der Deformation ähnlich dem Rb^+ verhält, so folgt aus den Ionenabständen und der Molrefraktion der Ammoniumhalogenide, daß dem Ionenradius und der Ionenrefraktion von NH_4^+ Werte zukommen, die denen des Rubidiums in diesen Verbindungen sehr ähnlich sind. Die für die Alkalihalogenide gefundenen Gleichungen (9) und (10) bzw. (11) ergeben auch tatsächlich bei der Berechnung, wenn man dem undeformierten NH_4^+ -Ion in NaCl -Strukturen den Radius $r_+ = 1,510 \text{ \AA}$ zuerteilt, und in Gleichung (1) den für edelgasähnliche Ionen gültigen Koeffizienten $k = 1,000$ einsetzt, besonders hinsichtlich der Ionenabstände, wie aus Tabelle III ersichtlich ist, gute Übereinstimmung mit den gefundenen Werten. Bei der Molrefraktion ist die Übereinstimmung schon deswegen etwas weniger gut, weil hier die gefundenen Molrefraktionen nur bei NH_4J für NaCl -Struktur gelten. Aus der guten Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung darf man schließen, daß der dem undeformierten NH_4^+ -Ion zuerteilte Radius $r_+ = 1,510 \text{ \AA}$, der dem des Rb^+ ($1,522 \text{ \AA}$) sehr nahe kommt, richtig sein dürfte. Dem gegenüber leitete V. M. Goldschmidt aus den Ionenabständen der Ammoniumhalogenide für NH_4^+ auf substraktivem Wege einen Ionenradius von $1,43 \text{ \AA}$ ab, der nach obigem offensichtlich zu niedrig ist. Nach L. Pauling beträgt er $1,48 \text{ \AA}$, während W. L. Bragg

ebenfalls auf einen dem Rb^+ nahestehenden Ionenradius schließt¹⁾. Der oben angegebene Ionenradius von 1,510 Å ergibt mit Gleichung (1) für das undeformierte NH_4^+ -Ion, wenn man es hinsichtlich des Koeffizienten k als edelgasähnliches Ion behandeln darf, eine Ionenrefraktion von 3,85 cm³. Dieser Wert ist etwas niedriger als die aus verdünnten wäßrigen Lösungen von Ammoniumsalzen ermittelte Ionenrefraktion des NH_4^+ (4,3 cm³)²⁾. Die mit den Gleichungen (9), (10) und (1) berechneten und in Tabelle III angegebenen Ionenabstände gelten nur für $NaCl$ -Strukturen. Will man auf diesem Wege auch für andere Strukturen die Ionenabstände erhalten, so sind an den für $NaCl$ -Struktur berechneten Ionenradien bzw. Ionenabständen die üblichen, von V. M. Goldschmidt angegebenen empirischen Korrekturen anzubringen. So erhält man für die im $CsCl$ -Gitter kristallisierenden Modifikationen der Cs - und NH_4 -Halogenide bei einer Vergrößerung der für $NaCl$ -Struktur berechneten Abstände um 3% die in nachstehender Tabelle IV angegebenen Werte, die mit den gefundenen Ionenabständen bestens übereinstimmen. Nur beim NH_4J ist die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung etwas größer; der gefundene Ionenabstand bezieht sich bei NH_4J mit $CsCl$ -Struktur allerdings auf $-17^\circ C$.

Tabelle IV. Ionenabstände bei $CsCl$ -Struktur in Å.

Struktur- typus		$CsCl$	$CsBr$	CsJ	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4J
$NaCl$	ber.	3,460	3,608	3,837	3,268	3,423	3,660
$CsCl$	ber.	3,56	3,72	3,95	3,36	3,52	3,87
	gef. ³⁾	3,56	3,71	3,95	3,35	3,51	3,79

Durch Kombination der Gleichung (9) und (10) und entsprechende Umformungen erhält man eine Gleichung zwischen $[R_+]$ und $[R_-]$. Aus dieser folgt, daß sich bei den Alkalihalogeniden die Refraktion sowohl der deformierten Anionen als auch die der Kationen linear mit der Refraktion des in der Verbindung enthaltenen deformierten Ionenpartners ändert. Fig. 3, in der die berechneten Ionenrefraktionen (Tabelle III, 2. und 3. Hori-

1) Vgl. Gmelins Handbuch d. Anorg. Chemie, 8. Aufl., System Nr. 23, Ammonium, Lieferung 1, S. 8.

2) P. Wulff und H. K. Cameron, Z. physik. Chem. (B) 10 (1930) 347; hier wird die Refraktion von 4,3 cm³ auch nur als vorläufiger, noch ungenauer Wert bezeichnet.

3) Bei V. M. Goldschmidt, »Geochemische Verteilungsgesetze«, H. VIII, S. 46, zitierte Ionenabstände.

zontalreihe) in einem Diagramm zusammengestellt sind, veranschaulicht dieses Ergebnis (gestrichelte Geraden und Kreuze).

Trägt man die vermittle der Gleichungen (9), (10) und (1) berechneten $[r_+]$ und $[r_-]$ der deformierten Ionen (Tabelle III, 8. und 9. Horizontalreihe) in Abhängigkeit voneinander in ein Diagramm ein, so erhält man bei den

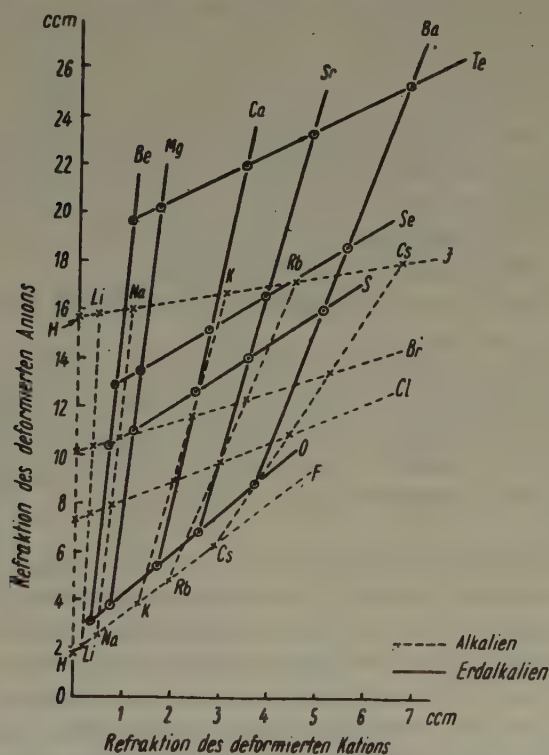


Fig. 3. Gegenseitige Abhängigkeit der Refraktion der deformierten Ionen in den binären Verbindungen der Alkalien und Erdalkalien.

Alkalihalogeniden gekrümmte Kurven, die den entsprechenden Kurven der Erdalkaliverbindungen (Fig. 5) analog sind. Auf diese Kurven wird daher erst bei den Erdalkaliverbindungen näher eingegangen.

Während die in Fig. 5 wiedergegebenen Kurven (hier für die Erdalkaliverbindungen gültig) die gegenseitige Abhängigkeit der Radien der in den Verbindungen vorliegenden deformierten Ionen wiedergeben, kann die Frage, der gegenseitigen Beeinflussung der Ionengröße auch von einem anderen Gesichtspunkt erörtert werden. Wir kehren hierzu zu unserer oben skizzierten Modellvorstellung zurück und fragen uns, wie sich der Radius eines ge-

gebenen Ions ändert, wenn wir das an seine Elektronenhülle angrenzende Partnerion nacheinander durch andere entgegengesetzt geladene Ionen von bekanntem undeformierten Radius r ersetzen. Durch Kombination der Gleichungen (9) und (10) mit Gleichung (1) kann man die gesuchte Beziehung zwischen $[r_+]$ und r_- bzw. $[r_-]$ und r_+ ableiten, doch ist sie wegen ihrer Kompliziertheit wenig übersichtlich. Trägt man dagegen die in Tabelle III angegebenen berechneten Radien $[r_-]$ und $[r_+]$ der deformierten Ionen in Abhängigkeit vom Quadrat der undeformierten Radien r_+ bzw. r_- der Partnerionen in ein Diagramm ein, so erhält man für jedes Anion bzw. Kation mit großer Näherung eine Gerade, deren Neigung sich mit der Größe des betrachteten Anions bzw. Kations ändert. Die Abweichungen der berechneten Radienwerte von diesen Geraden sind bei den Alkalihalogeniden so gering, daß sie möglicherweise nur durch die Wahl der Konstanten in den Gleichungen (9) und (10) verursacht werden.

Zusammenfassend kann hinsichtlich der Alkalihalogenide festgestellt werden:

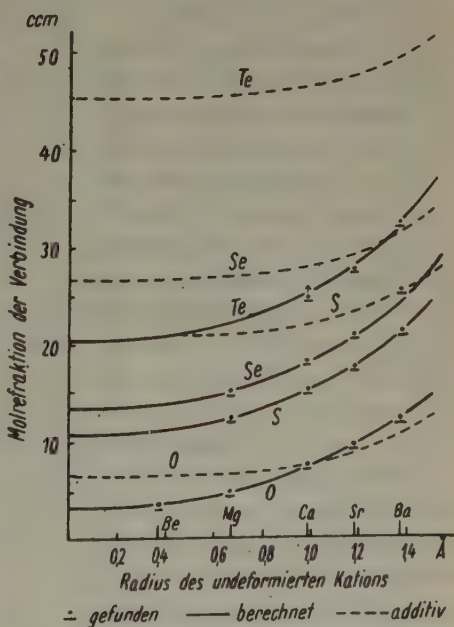
Während sich die **Refraktion** eines deformierten Ions proportional der **dritten** Potenz des Radius des undeformierten Partnerions ändert (also proportional dem Volumen dieses Ions), wächst der **Radius** eines deformierten Ions praktisch proportional dem **Quadrat** des Radius des undeformierten Partnerions.

Zum Schluß dieses Kapitels soll noch auf die Halogenwasserstoffe etwas näher eingegangen werden. Die zugehörigen Daten sind ebenfalls in Tabelle III enthalten. Auch hier konnten gewisse interessante Zusammenhänge gefunden werden. Bei den Halogenwasserstoffen handelt es sich im reinen Zustand zwar um Molekülverbindungen, noch dazu mit Dipolmoment, doch bestehen bekanntlich im Grenzfall gewisse Übergänge zwischen stark deformierten Ionenverbindungen und Molekülverbindungen. Daher wurde hier der Versuch unternommen, die Halogenwasserstoffe hinsichtlich der Molrefraktion und der Atomabstände in die Reihe der Alkalihalogenide miteinzubeziehen. Bei den Berechnungen wurde dem H^+ -Ion der Wirkungsradius $r_+ = 0,000$ zuerteilt, der dem tatsächlichen Ionenradius höchstwahrscheinlich nahe kommen dürfte. Entsprechend hat dann das H^+ -Ion auch die Eigenrefraktion $R_+ = 0,000$. Wie aus der Tabelle III sowie Fig. 1 und 2 zu ersehen ist, fügen sich die gefundenen Molrefraktionen der Halogenwasserstoffe, deren Werte in der Literatur allerdings nur recht mangelhaft untereinander übereinstimmen, mit wachsendem Halogenion immer weniger gut den für die Alkalihalogenverbindungen gültigen Gesetzmäßigkeiten ein. Die Abweichungen sind aber

offenbar nicht grundsätzlicher Art, z. T. vielleicht durch die Dipolmomente hervorgerufen. Bei den nachfolgenden Betrachtungen wirken sich diese Abweichungen nicht ernsthaft aus. Wegen der starken Refraktionsverminderung der Anionen durch das H^+ -Ion schrieb K. Fajans¹⁾ dem H^+ -Ion selbst eine negative Ionenrefraktion zu. Dies ist nach Auffassung des Verfassers keineswegs notwendig. Auf Grund der Gleichungen (10) und (11) kann das H^+ -Ion sehr wohl die Eigenrefraktion $R_+ = 0,000$ haben, auch wenn eine Molrefraktion der Gesamtverbindung beobachtet wird, die erheblich niedriger als die Refraktion des undeformierten Anions allein ist. Der scheinbare negative Wert der Refraktion des H^+ -Ions wird nur vorgetäuscht durch die aus Gleichung (11) sich ergebenden äußerst starken beiderseitigen deformierenden Wirkungen zwischen dem H^+ -Ion und dem jeweiligen Halogenion.

Die Kernabstände der neutral angenommenen Atome in den Halogenwasserstoffen sind mit Hilfe der Bandenspektren ermittelt worden²⁾. Zum Vergleich mit dem für Ionen berechneten Ionenabstand, bei dem das H^+ -Ion den Radius Null hat, muß jedoch zum spektroskopisch ermittelten Kernabstand der neutralen Atome noch der Radius des neutralen Wasserstoffatoms hinzugerechnet werden. Letzteren kann man hier dem halben Kernabstand der H -Atome im

Wasserstoffmolekül ($\frac{1}{2} \cdot 1,50 \text{ \AA}$) gleichsetzen. Erst auf diese Weise erhält man angenähert den halben Durchmesser der Wirkungssphäre des gesamten Halogenwasserstoffmoleküls, der gleichzusetzen ist dem Abstand des H^+ vom Halogenion in den Halogenwasserstoffen bei ionogen gedachtem Aufbau derselben. Daher sind in Tabelle III bei den Halogenwasserstoffen als gefundene Ionenabstände die um den Radius des neutralen Wasser-



1) K. Fajans und G. Joos, *z. anorg. Chem.* 1931, 17, 1.

2) Zitiert bei H. A. Stuart, *Molekülstruktur* (Springer, Berlin, 1934) S. 79.

Fig. 4. Molrefraktion der Erdalkaliverbindungen.

stoffatoms vergrößerten spektroskopisch ermittelten Kernabstände angegeben worden. Die für einen Aufbau aus deformierten Ionen berechneten Ionenabstände stimmen mit den spektroskopisch gefundenen Abständen, wie aus Tabelle III ersichtlich ist, innerhalb der hier zu erwartenden Fehlergrenze befriedigend überein, und zwar obgleich bei diesen Verbindungen der Unterschied zwischen beobachteten und additiv berechneten Ionenabständen z. T. sehr erheblich ist und auch keine Korrektur für den Gittertypus vorgenommen wurde.

2. Binäre Verbindungen der Erdalkalien.

Die Verbindungen der Erdalkalien mit O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} und Te^{2-} ergaben hinsichtlich der Refraktion und Ionenradien formal dieselben Gesetzmäßigkeiten wie die Alkalihalogenide. In Tabelle V sind die bei diesen Verbindungen gefundenen Molrefractionen und Ionenabstände zusammengestellt. Die experimentellen Werte sind einer Arbeit von M. Haase entnommen. In Fig. 4 ist die Molrefraktion dieser Verbindungen in Abhängigkeit vom Radius des undeformierten Kations dargestellt. Die Fig. 4 entspricht der bei den Alkalihalogeniden erhaltenen Fig. 1. Infolge der Zweiwertigkeit der in den Erdalkali-

Tabelle V. Binäre Verbindungen der Erdalkalien mit NaCl-Struktur¹⁾.

		BeO	BeS	BeSe	BeTe	MgO	MgS	MgSe	MgTe	CaO	CaS
Ionen- refraktion in cm ³	$[R_{2-}]$	3,124	10,373	12,910	19,650	3,773	11,022	13,559	20,299	5,437	12,685
	$[R_{2+}]$	0,377	0,704	0,818	1,122	0,758	1,205	1,360	1,776	1,798	2,491
Mol- refraktion in cm ³	ber.	3,501	11,077	13,728	20,772	4,531	12,227	14,919	22,075	7,175	15,176
	gef.	3,31 ²⁾	—	—	—	4,53	12,24	~ 15,17	—	7,37	15,12
	Δ	—0,19	—	—	—	0,00	+ 0,01	—	—	+ 0,20	— 0,06
	addit.	6,39	20,53	26,59	45,23	6,61	20,76	26,81	45,46	7,63	21,78
Ionen- radius in Å	$[r_{2-}]$	1,155	1,588	1,711	1,908	1,204	1,609	1,729	1,922	1,306	1,660
	$[r_{2+}]$	0,640	0,736	0,760	0,816	0,843	0,934	0,960	1,018	1,062	1,156
Ionen- abstände in Å	ber.	1,795	2,324	2,471	2,724	2,047	2,543	2,689	2,940	2,368	2,816
	gef.	(1,83) ²⁾	(2,38) ²⁾	(2,52) ²⁾	(2,75) ²⁾	2,104	2,594	2,726	(2,95) ²⁾	2,401	2,843
	Δ	+ 0,03	+ 0,06	+ 0,06	+ 0,03	+ 0,057	+ 0,051	+ 0,037	+ 0,01	+ 0,033	+ 0,027
	addit.	1,727	2,217	2,386	2,667	2,014	2,504	2,673	2,954	2,340	2,830

	<i>CaTe</i>	<i>SrO</i>	<i>SrS</i>	<i>SrSe</i>	<i>SrTe</i>	<i>BaO</i>	<i>BaS</i>	<i>BaSe</i>	<i>BaTe</i>
Ionen- refraktion in cm ³	[<i>R</i> ₂ -] [<i>R</i> ₂ +]	21,962 3,454	6,822 2,553	14,070 3,561	16,608 3,912	23,347 4,850	8,811 3,725	16,060 5,098	25,337 6,857
	ber. gef. Δ	25,416 > 24,72 —	9,375 9,39 0,01	17,631 17,54 —0,09	20,520 20,73 + 0,21	28,197 27,41 — 0,79	12,536 12,64 + 0,10	21,158 21,24 + 0,08	32,194 32,18 — 0,01
Mol- refraktion in cm ³	addit.	27,83	8,80	22,95	29,00	47,65	10,87	25,02	49,72
Ionen- radien in Å	[<i>r</i> ₂ -] [<i>r</i> ₂ +]	1,774 1,182	1,373 1,193	1,698 1,285	1,800 1,312	1,982 1,376	1,454 1,318	1,749 1,414	2,018 1,510
	ber. gef. Δ	3,198 3,172 —	2,566 2,573 + 0,007	2,983 3,004 + 0,021	3,112 3,113 + 0,001	3,358 3,324 — 0,034	2,772 2,766 — 0,006	3,163 3,184 + 0,021	3,528 3,493 — 0,035
Ionen- abstände in Å	addit.	2,999	2,532	3,022	3,191	3,472	2,725	3,215	3,665

1) Sofern nichts anderes erwähnt wird, sind die gefundenen Molrefractionen und Ionenabstände einer Arbeit von M. Haase (Z. Kristallogr. 65 [1927] 307) entnommen.

2) Mittelwert der doppelbrechenden Wurtzitstruktur.

3) Für *NaCl*-Struktur durch Extrapolation erhalten.

verbindungen enthaltenen Ionen ist jedoch hier die Abweichung der beobachteten von den unter der Annahme der Additivität berechneten Molrefraktion im allgemeinen noch größer als bei den Alkalihalogeniden. Auch hier beobachtet man ähnlich wie bei den Alkalifluoriden in der Gruppe der Erdalkalioxyde bei *SrO* und *BaO* nicht eine Verminderung, sondern eine Erhöhung der Molrefraktion gegenüber dem additiven Wert.

Die gefundene Molrefraktion der Erdalkaliverbindungen ändert sich, wie im allgemeinen Kapitel B bereits erwähnt wurde, ebenso wie bei den Alkalihalogeniden linear mit der dritten Potenz der univalenten Radien der undeformierten Kationen und auch Anionen. Die Molrefraktion ergibt mithin in Abhängigkeit von r_{-u}^3 und auch von r_{+u}^3 aufgetragen gerade Linien. Die zugehörigen Figuren sind daher analog Fig. 2.

Teilt man die gemessenen Molrefractionen und Ionenabstände mittels Gleichung (1) in der früher besprochenen Weise auf, so erhält man für die in diesen

Verbindungen enthaltenen deformierten Ionen Refraktionen und Radien, die formal denselben Gesetzmäßigkeiten folgen, wie die deformierten Ionen der Alkaliverbindungen. Bei den Verbindungen der Erdalkalien wurden folgende Gleichungen gefunden:

$$[R_{2-}] = [R_{2-}]_{r_{+0}} + f(r_{+u}^3) = 1,275 r_{-u}^3 - 3,250 + 1,544 r_{+u}^3 \quad (12)$$

$$[R_{2+}] = [R_{2+}]_{r_{-0}} + f(r_{-u}^3) = 0,668 r_{+u}^3 + (1 + r_{+u}^3) \cdot 0,050 r_{-u}^3 \quad (13)$$

Durch Addition dieser beiden Gleichungen erhalten wir für die Molrefraktion der Erdalkaliverbindungen die Gleichung:

$$MR = (1,325 + 0,050 r_{+u}^3) r_{-u}^3 + 2,212 r_{+u}^3 - 3,250. \quad (13)$$

Während bei den Alkaliverbindungen wegen der Einwertigkeit der Ionen $r_u = r_e$ war, ist hier für r_u der aus der Paulingschen Beziehung (2) sich ergebende univalente Radius einzusetzen (vgl. Tabelle II).

Für die nicht mit *NaCl*-Struktur kristallisierenden Verbindungen *BeO*, *BeS*, *BeSe*, *BeTe* und *MgTe* wurden die in Tabelle V unter »gef.« angegebenen Ionenabstände für *NaCl*-Struktur durch Extrapolation erhalten. Diese Werte sind mithin etwas ungenau. Die Abweichungen der berechneten von den gefundenen Molrefraktionen und Ionenabständen überschreiten auch bei dieser Gruppe von Verbindungen nur in wenigen Fällen die Größe der anzunehmenden Meßfehler, und zwar obgleich sich die gefundenen Werte größtenteils sehr beträchtlich von den additiven unterscheiden.

Für die nicht im *NaCl*-Gitter kristallisierenden Verbindungen des Be^{2+} und für *MgTe* erhalten wir aus den für *NaCl*-Struktur berechneten Ionenabständen mit den üblichen gemeinsamen Korrekturen die Ionenabstände für die beobachteten Strukturen (vgl. Tabelle VI):

Tabelle VI. Zinkblende-Strukturen: Korrektur 10%.

	Struktur- typus		<i>BeS</i>	<i>BeSe</i>	<i>BeTe</i>
Ionenabstand in Å	<i>NaCl</i>	ber.	2,324	2,471	2,724
	Zinkblende	ber.	2,09	2,22	2,45
		gef.	2,10	2,22	2,43
		Δ	+ 0,01	0,00	— 0,02

Wurtzit-Strukturen: Korrektur 7%.

	Struktur- typus		BeO	MgTe
Ionenabstand in Å	NaCl	ber.	1,795	2,940
	Wurtzit	ber.	1,67	2,73
		gef.	1,65	2,76
		Δ	- 0,02*	+ 0,03

Die Übereinstimmung der berechneten mit den bei Zinkblende- bzw. Wurtzit-Struktur gefundenen Ionenabständen ist nach Anbringung der Korrekturen von 10 bzw. 7% gut.

Trägt man die vermittels der Gleichungen (12) bzw. (13) nach Einsetzen der Gleichung (1) berechneten Radien $[r_z]$ der deformierten zweiwertigen Ionen in Abhängigkeit vom Quadrat des undeformierten univalenten Radius r_u des entgegengesetzt geladenen Ions in ein Diagramm ein, so erhält man bei diesen Verbindungen ebenso wie bei den Alkalihalogeniden für jedes Kation und für jedes Anion praktisch gerade Linien. Nur beim Be^{2+} ist der nach Gleichung (13) für ein Anion mit $r_- = 0$ berechnete Ionenradius um rund 0,04 Å niedriger als bei Extrapolation dieser Geraden erhalten wird. Im Bereich der tatsächlichen Ionenradien ist dagegen die Linearität gut erfüllt. Die Neigung dieser Geraden ändert sich mit der Größe des betrachteten Ions.

In Fig. 3 sind die mit Gleichung (12) und (13) berechneten Refraktionen $[R_{2-}]$ und $[R_{2+}]$ der deformierten Ionen in Abhängigkeit voneinander graphisch dargestellt (ausgezogene Kurven). Im Bereich der vorhandenen Ionen erhält man hier ebenso wie bei den Alkaliverbindungen praktisch Geraden. Erst bei Refraktionswerten, die erheblich unterhalb derjenigen der vorhandenen deformierten Ionen liegen, sind die zugehörigen Kurven bei den Erdalkaliverbindungen gekrümmt¹⁾.

Trägt man die berechneten deformierten Radien $[r_{2-}]$ und $[r_{2+}]$ in Abhängigkeit voneinander graphisch auf, so erhält man die in Fig. 5 wiedergegebenen ausgezogenen Kurven. Zum Vergleich sind in Fig. 5 gestrichelt auch die Radiengrößen der undeformierten Ionen mit eingezeichnet. Ebenso wie bei den Alkalihalogeniden sind auch hier nicht nur die Refraktionen, sondern auch die Radien der in den Verbindungen enthaltenen Ionen deutlich vom jeweiligen Partnerion ab-

¹⁾ In Fig. 3 ist dieser Teil der Kurven nicht mit dargestellt.

hängig. Während jedoch bei der Refraktion praktisch Linearität zwischen den entgegengesetzt geladenen deformierten Ionen besteht (Fig. 3), steigt der Radius eines Ions mit wachsendem Radius des deformierten Partners beschleunigt an (Fig. 5).

Während bei den relativ kleinen Kationen Be^{2+} und Mg^{2+} unter dem Einfluß sämtlicher zweiwertiger Anionen, selbst wenn sie einen Radius

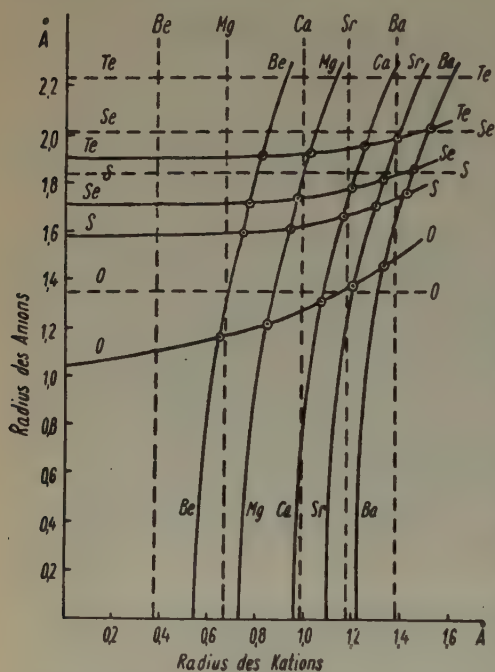


Fig. 5. Radien der deformierten Ionen in den binären Verbindungen der Erdalkalien.

--- Radien bei undeformierten Ionen.

$r_- = 0$ hätten, noch eine Vergrößerung des deformierten Ionenradius eintritt, würde bei den drei übrigen Kationen Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} in Gegenwart sehr kleiner Anionen keine Vergrößerung, sondern eine Verkleinerung der Radien der Kationen eintreten. Erst mit zunehmender Größe der mitanwesenden Anionen bewirkt die Deformation bei diesen relativ großen Kationen schließlich eine weitere Vergrößerung des Ionenradius. Bei den an sich schon großen Anionen dagegen wird nur das O^{2-} -Ion durch das größte Kation Ba^{2+} noch weiter merklich vergrößert. Im SrO bleibt dagegen das O^{2-} -Ion nahezu unverändert, während Be^{2+} , Mg^{2+} und Ca^{2+} ,

wie es bei den größeren Anionen sämtliche Ionen der Erdalkalien tun, das O^{2-} -Ion mit abnehmendem Kationenradius zunehmend verkleinern.

Wie bereits oben erwähnt wurde, verhalten sich die Radien der in den Alkalihalogeniden enthaltenen deformierten Ionen bei der gegenseitigen Beeinflussung ganz analog. Hier würde man bei graphischer Darstellung der gegenseitigen Abhängigkeit der berechneten deformierten Ionenradien $[r_-]$ und $[r_+]$ einen der Fig. 5 durchaus analogen Kurvenverlauf erhalten. Ein Vergleich der in Tabelle III angegebenen berechneten Radien $[r_-]$ und $[r_+]$ der deformierten Ionen mit den in Tabelle II zusammengestellten undeformierten Ionen

mierten Ionenradien führt bei den einwertigen Ionen der Alkalihalogenide zu folgendem Ergebnis. Das äußerst kleine H^+ -Ion, dessen Radius praktisch gleich null ist, verkleinert durch seine sehr stark deformierende Wirkung sämtliche Anionen. Das F^- -Ion wird von den übrigen Kationen nur noch durch das Li^+ verkleinert; Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ bewirken dagegen bereits eine Vergrößerung des F^- -Ions. Das Cl^- -Ion wird noch durch Li^+ und Na^+ verkleinert, durch K^+ wird es kaum merklich, durch Rb^+ und Cs^+ dagegen deutlich vergrößert. Das bereits recht große Br^- -Ion wird wiederum nur noch durch das Cs^+ -Ion weiter vergrößert, und beim größten Anion J^- bewirken bereits sämtliche Alkalionen eine deutliche Verkleinerung des Ionenradius.

Entsprechend diesen gegenseitigen Deformationen der Ionenradien kann auch bei den Ionenabständen sowohl eine Vergrößerung als auch eine Verkleinerung gegenüber dem bei Additivität der undeformierten Ionenradien zu erwartenden Ionenabstand eintreten. Wegen des in Gleichung (1) enthaltenen hohen Exponenten ist jedoch eine Erhöhung der Molrefraktion der Verbindung nicht immer auch von einer Erhöhung des Ionenabstandes gegenüber dem additiven Wert begleitet, dies um so mehr, als es sich bei der Molrefraktion und dem Ionenabstand um Summen der einzelnen Ioneninkremente handelt. So beobachten wir z. B.

bei den Alkaliverbindungen (vgl. Fig. 1)

nur bei NaF , KF und RbF ,

bei den Erdalkaliverbindungen (vgl. Fig. 4)

nur bei SrO und BaO

eine geringe bzw. deutliche Erhöhung der gemessenen Molrefraktion gegenüber der Additivität. Eine Vergrößerung der gefundenen Ionenabstände gegenüber der Summe der undeformierten Ionenradien beobachten wir dagegen bei folgenden Verbindungen (mit $NaCl$ -Struktur):

Alkaliverbindungen: $LiCl$, $LiBr$, LiJ ,
 NaF , $NaCl$, $NaBr$, NaJ ,

Erdalkaliverbindungen: BeO , BeS , $BeSe$, $BeTe$,
 MgO , MgS , $MgSe$,
 CaO , CaS ,
 SrO ,
 BaO .

Gerade bei denjenigen Verbindungen der Alkalien und Erdalkalien, die die größte Erniedrigung der Molrefraktion zeigen, tritt somit zum großen Teil eine Vergrößerung der Ionenabstände gegenüber der Summe der undeformierten Ionenradien ein! So hat z. B. LiJ , um ein besonders auffallendes

Beispiel herauszugreifen, eine Molrefraktion von $15,9 \text{ cm}^3$; die Summe der Refraktionen der undeformierten Ionen beträgt dagegen $22,6 \text{ cm}^3$. Statt einer entsprechenden Verkleinerung der Ionenabstände finden wir jedoch einen Ionenabstand von $3,02 \text{ \AA}$ (additiv $2,94 \text{ \AA}$), also eine Vergrößerung. Ebenso berechnen wir für *BeTe* eine Molrefraktion von $20,8 \text{ cm}^3$ (additiv $45,2 \text{ cm}^3$); dies entspricht einer Erniedrigung um $24,4 \text{ cm}^3$, das sind 55% des additiven Werts! Der Ionenabstand beträgt jedoch (für *NaCl*-Struktur $2,95 \text{ \AA}$ (additiv ebenfalls $2,95 \text{ \AA}$); eine Verkürzung des Ionenabstandes ist mithin beim *MgTe* trotz der sehr großen Verminderung der Molrefraktion nicht eingetreten!

Diese gesamten auf den ersten Blick fast widerspruchsvoll erscheinenden Effekte sind durch die hier gefundenen gesetzmäßigen Beziehungen aufgeklärt und quantitativ erfaßt.

Allen hier erörterten Problemen und Vorstellungen lag die stillschweigende Annahme zugrunde, daß die Ionen Kugelgestalt hätten und auch keine Dipole bildeten. Diese Annahme dürfte in erster Näherung besonders bei den hier behandelten Ionenverbindungen zutreffen; erstens wegen des edelgasähnlichen Baus der in diesen Verbindungen enthaltenen Ionen und zweitens wegen der hohen Symmetrie der Kristallgitter. Genau genommen muß man jedoch bei der Deformation der Ionen in diesen Verbindungen auch mit einer Verzerrung der Kugelgestalt der Elektronenhülle rechnen. Bei Steinsalzstrukturen, in denen jedes Ion in erster Sphäre von 6 entgegengesetzt geladenen Nachbarionen symmetrisch umgeben ist, dürften die Anionen eine leichte oktaedrische, die Kationen dagegen eine geringe würflige¹⁾ Verzerrung der Kugelgestalt erleiden. Von diesen offenbar sekundären Einflüssen der gegenseitigen Deformation der Ionen wurde in dieser Arbeit abgesehen.

Zusammenfassung.

Unter Verwendung der bekannten Werte der Molrefraktion und der Ionenabstände der Alkalihalogenide sowie der binären Verbindungen der Erdalkalien wurde die gegenseitige Deformation von Ionen in Verbindungen näher untersucht. Hierbei wurden bei diesen Verbindungen folgende wichtige Beziehungen gefunden:

Die Molrefraktion MR wächst proportional der dritten Potenz des Radius r_u (also proportional dem Volumen) der undeformierten univalenten Kationen und Anionen.

1) Vgl. hierzu auch A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Leipzig 1931, S. 131.

Refraktion und Radius eines Ions sind nicht konstant; ihre Größe wird mitbestimmt von den zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen wirkenden deformierenden Kräften.

Die Refraktion $[R]$ der deformierten Ionen nimmt proportional der dritten Potenz des Radius r_u des undeformierten univalenten entgegengesetzt geladenen Partnerions zu.

Der Radius $[r_z]$ der deformierten Ionen der Wertigkeit z ändert sich dagegen praktisch proportional dem Quadrat des Radius r_u des undeformierten univalenten Partnerions.

Die für die untersuchten Verbindungen berechneten Ionenrefraktionen und Ionenradien ergeben Molrefraktionen und Ionenabstände, die mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmen.

Aus den bereits erwähnten Beziehungen ergaben sich weitere Zusammenhänge zwischen den Refraktionen und Radien der deformierten Ionen.

Die Molrefraktion der Verbindungen kann infolge deformierender Wirkungen gegenüber dem additiven Wert sowohl erniedrigt als auch erhöht werden; dasselbe gilt auch hinsichtlich der Ionenabstände.

Eine Erniedrigung der Molrefraktion gegenüber dem additiven Wert braucht keineswegs immer zugleich von einer Verkürzung des Ionenabstandes gegenüber der Summe der Radien der undeformierten Ionen begleitet zu werden. Eine Erniedrigung der Molrefraktion kann mitunter sogar bei Verbindungen auftreten, deren Ionenabstände gegenüber dem additiven Wert vergrößert sind. Diese auf den ersten Blick widerspruchsvoll erscheinenden Effekte werden durch die gefundenen Gleichungen geklärt und quantitativ erfaßt.

Die Halogenwasserstoffe, bei denen infolge extrem starker Deformationswirkungen bereits Molekülstruktur vorliegt, fügen sich nur qualitativ in die hier gefundenen, für Ionenverbindungen gültigen Gesetzmäßigkeiten ein. Es besteht keine Veranlassung, dem H^+ -Ion eine negative Refraktion zuzuschreiben; diese wird vielmehr nur vorgetäuscht durch die starke deformierende Wirkung, die von dem äußerst kleinen H^+ -Ion auf die entgegengesetzt geladenen Partnerionen ausgeübt wird.

Geochemisches Institut der Reichsuniversität Posen, z. Z. bei der Wehrmacht.

Eingegangen am 30. September 1943.

Die Struktur des Ammoniumchromates $(NH_4)_2CrO_4$. II.

Von D. Ionescu Bujor, Bukarest.

Der erste Teil meiner Untersuchungen über die Kristallstruktur des Ammoniumchromates wurde im Jahre 1931 in dieser Zeitschrift mit den folgenden Ergebnissen veröffentlicht¹⁾.

Die Kristalle des Ammoniumchromates treten nur verzwillingt auf und zwar entweder mit $c'(00\bar{1})$ als Verwachsungsfläche und gleichzeitig als Zwillingschene oder mit $b[010]$ als Zwillingsachse und $c'(001)$ als Verwachsungsebene.

Mittels Ätzfiguren, Laue-, Dreh-, Schwenk- und Weißenbergaufnahmen wurde festgestellt, daß das Ammoniumchromat monoklin domatisch, in der Translationsgruppe Γ_m und in der Raumgruppe C_s^1 kristallisiert, mit den folgenden Identitätsperioden:

$$a_0 = 6,15 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 6,30 \text{ \AA} \text{ (methodischer Fehler ca. 2\%)}$$

$$c_0 = 7,66 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

Als Achsenverhältnis wurde gefunden:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,9808 : 1 : 1,2217$$

mit einem Winkel $\beta = 115^\circ 13'$.

Ein Elementarkörper enthält zwei Moleküle $(NH_4)_2CrO_4$. Außerdem wurden nach der Methode des reziproken Gitters die Reflexe indiziert und die Intensitäten der Reflexe an den folgenden Schwenkaufnahmen, die mit *Mo*-Strahlung hergestellt wurden, geschätzt:

	Ausgangsfläche	gedreht um die Achse
1.	(100)	$b[010]$
2.	(100)	$c[001]$
3.	(001)	$b[010]$
4.	(001)	$a[100]$
5.	(120)	$c[001]$

Desgleichen wurde eine Weißenberg-Aufnahme mit Interferenzen der Zone der $c[001]$ -Achse ausgewertet, die mit *Cu*-Strahlung ausgeführt

1) D. I. Bujor, Z. Kristallogr. 78 (1931) 1—15.

wurde. Für die Bestimmung der Atomlagen im Elementarkörper erwies es sich als notwendig, alle Röntgenaufnahmen zu überprüfen. Dabei wurden einige neue Reflexe gefunden; so sind in der in Kombination mit Kalkspat ausgeführten Schwenkaufnahme (Fig. 1) mit der Ausgangsfläche (001), gedreht um die a -Achse, die Reflexe $(\bar{1}01)$ und $(\bar{1}02)$ zu sehen¹⁾.

Wo das reziproke Gitter eine Überlagerung mehrerer Reflexe zeigte, wurden diese im Vergleich mit allen anderen Aufnahmen indiziert, und das Ergebnis wurde in der letzten Spalte der Tabellen I bis IV angegeben.

Die Ermittlung der Struktur.

Die Intensitäten der Reflexe der Schwenkaufnahmen mit den Ausgangsflächen (100), gedreht um die b -Achse, (100), gedreht um die c -Achse, und (001), gedreht um die a -Achse, die keine merkliche Grundschwärzung zeigen, wie auch die $(0k0)$ -Reflexe der Weißenberg-Aufnahme, wurden in der Mitte des Reflexes photometrisch gemessen. Die Intensitätsmessung wurde mit Stufenkeilen der absoluten Schwärzungen ausgeführt und diese relativen Intensitätswerte I wurden in der 4. Spalte der Tabellen I, II und III für die Ebenen $(h0l)$, $(hk0)$ und $(0k0)$ angegeben.

Die relativen Intensitäten I der Reflexe wurden als integrales Reflexionsvermögen angenommen und für ϱ in die Braggsche Formel²⁾

$$\varrho = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{N \cdot e^2}{mc^2} \cdot F \right)^2 \cdot \lambda^3 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \quad (1)$$

eingesetzt, um die Strukturamplituden F und F^2 aus den gemessenen Intensitäten zu erhalten.

Der lineare Absorptionskoeffizient $\mu = \frac{n}{V} \cdot \sum \mu_a$ wurde nach den Internationalen Tabellen berechnet und für Mo-K_{α_1} -Strahlung $\lambda = 0,7078 \text{ \AA}$ zu $\mu = 21,1$; für die Cu-K_{α_1} -Strahlung $\lambda = 1,5374$ zu $\mu = 179,3$ gefunden.

1) Für die Berechnung nach der Formel $\text{tg } 2\theta = \frac{r}{R_0}$ ist die Apparaturkonstante $R_0 = 53,62 \text{ cm}$.

2) W. L. Bragg and J. West, Z. Kristallogr. 69 (1928) 121.



Fig. 1. Ammoniumchromat. Schwenkaufnahme der Ausgangsfläche (001), gedreht um die $[100]$ -Achse, mit Kalkspat.

Ammoniumchromat.

Tabelle I. Die Interferenzen ($h0l$). $Mo-K_{\alpha_1}$ -Strahlung.

Indizes	θ°	$\sin \theta$	Beobachtete relative Intensitäten			Berechnete Intensitäten			Andere Indizierung der Reflexe
			$I \cdot 10^6$ Photometer	F	F^2	$Q \cdot 10^6$	F	F^2	
001	2,93	0,051	35	19,5	380	20,3	14,9	220	
$\bar{1}01$	3,57	0,062	147	44,1	1947	138,7	42,9	1836	
100	3,65	0,064	56	27,6	762	59,6	28,5	809	
$\bar{1}02$	5,43	0,095	56	33,6	1131	49,5	31,6	998	
101	5,57	0,097	95	44,4	1974	105,7	46,9	2195	
002	5,86	0,102	95	45,6	2076	73,4	40,3	1624	
$\bar{2}01$	6,61	0,115	48	34,4	1184	95,5	47,8	2280	
$\bar{2}02$	7,16	0,125	19	22,6	510	15,3	20,3	410	
200	7,31	0,127	63	41,6	1732	45,8	35,5	1257	
$\bar{1}03$	7,97	0,139	9	29,6	877	32,5	31,4	982	
102	8,13	0,141	35	32,9	1081	31,9	31,3	982	
$\bar{2}03$	8,73	0,151	—	—	—	17,9	24,4	595	
003	8,77	0,152	—	—	—	3,8	11,4	129	
201	8,97	0,156	—	—	—	0	1,3	2	
$\bar{3}02$	10,01	0,174	—	—	—	—	4,9	79	$K_{\beta}(202)$
$\bar{3}01$	10,09	0,175	15	24,1	582	—	23,9	572	
$\bar{1}04$	10,73	0,186	—	—	—	0,6	5,0	25	
$\bar{3}03$	10,78	0,187	—	—	—	11,5	21,8	475	
$\bar{2}04$	10,90	0,189	—	—	—	7,4	17,6	310	
103	10,91	0,189	23	31,0	964	26,1	33,1	1093	
300	11,00	0,191	56	48,6	2364	36,0	39,0	1518	
202	11,19	0,194	48	45,3	2053	32,9	37,7	1420	
004	11,79	0,204	23	32,6	1060	19,2	29,6	878	
$\bar{3}04$	12,22	0,211	—	—	—	3,2	12,3	150	$(\bar{1}24)$
301	12,56	0,218	—	24,1	580	8,7	20,7	427	
$\bar{4}02$	13,31	0,230	—	50,1	2518	23,7	35,3	1242	
$\bar{2}05$	13,40	0,232	—	—	—	13,6	26,8	717	
$\bar{4}03$	13,56	0,234	—	—	—	3,3	13,2	175	
$\bar{1}05$	13,61	0,235	—	—	—	11,0	24,4	597	
203	13,72	0,237	12	25,5	653	5,3	17,0	290	
401	13,72	0,237	17	30,4	926	13,7	27,3	745	
104	13,79	0,238	—	—	—	1,7	9,6	92	(324)
$\bar{3}05$	14,19	0,245	—	—	—	5,7	17,9	321	
$\bar{4}04$	14,44	0,249	—	—	—	6,5	19,3	373	
302	14,59	0,252	15	29,6	875	7,8	21,3	455	
400	14,74	0,254	15	29,8	886	9,5	23,7	559	
005	14,79	0,255	12	26,6	711	8,1	21,9	479	
$\bar{4}05$	15,85	0,273	—	—	—	7,8	22,5	504	
$\bar{2}06$	16,10	0,277	—	—	—	2,1	11,8	140	

(Fortsetzung Tabelle I.)

Indizes	θ°	$\sin \theta$	Beobachtete relative Intensitäten			Berechnete Intensitäten			Andere Indizierung der Reflexe
			$I \cdot 10^6$ Photo- meter	F	F^2	$Q \cdot 10^6$	F	F^2	
401	16,16	0,278	—	—	—	7,9	22,9	522	
204	16,44	0,283	17	33,8	1146	6,8	21,5	460	
306	16,48	0,284	12	28,5	813	4,8	18,0	322	
106	16,57	0,285	—	—	—	5,6	19,5	378	
105	16,75	0,288	19	36,1	1308	15,6	33,1	1096	
503	16,75	0,288	19	36,1	1308	7,2	22,7	515	
502	16,84	0,290	—	—	—	0,3	4,8	23	(432)
303	16,92	0,291	—	—	—	0,1	2,9	8	(316)
504	17,21	0,296	—	—	—	0,3	4,5	20	
501	17,45	0,300	19	37,1	1374	14,9	32,9	1079	
406	17,68	0,304	23	41,0	1685	18,7	37,0	1367	
006	17,84	0,306	23	41,4	1711	13,7	31,1	969	
505	18,16	0,312	—	—	—	13,2	31,7	1002	
402	18,17	0,312	—	—	—	0,3	4,8	23	
500	18,54	0,318	—	—	—	2,1	12,9	167	
207	18,93	0,324	12	30,9	960	4,4	18,7	348	
307	19,00	0,326	—	—	—	10,5	29,1	845	
205	19,30	0,330	—	—	—	3,3	16,3	263	
304	19,49	0,334	—	—	—	1,9	12,5	156	
506	19,54	0,335	—	—	—	0,6	7,0	49	(336)
107	19,59	0,335	—	—	—	1,3	10,3	106	(117)
106	19,78	0,338	—	—	—	0,5	6,8	46	
501	20,00	0,343	—	—	—	5,3	21,3	454	
403	20,39	0,348	—	—	—	2,6	15,0	224	
602	20,52	0,350	—	—	—	6,0	23,0	528	
007	20,95	0,357	12	32,8	1081	4,1	19,3	372	
601	21,27	0,363	—	—	—	0,9	9,1	82	
502	21,91	0,373	—	—	—	2,5	15,4	236	
305	22,23	0,378	—	—	—	2,0	14,0	196	
206	22,24	0,379	—	—	—	4,5	21,1	443	
600	22,43	0,382	—	—	—	5,4	23,1	534	
404	22,85	0,388	—	—	—	0,2	4,0	16	
107	22,88	0,389	—	—	—	4,5	21,5	460	
601	22,96	0,406	—	—	—	0,4	6,7	45	
503	24,05	0,408	—	—	—	0,5	7,8	61	
306	25,12	0,424	—	—	—	1,6	13,8	189	
207	25,31	0,427	—	—	—	0,2	4,7	22	
405	25,50	0,430	—	—	—	3,2	19,3	371	
602	25,79	0,435	—	—	—	3,6	20,6	426	
504	26,44	0,445	—	—	—	1,3	12,9	165	

(Fortsetzung Tabelle I.)

Indizes	θ°	$\sin \theta$	Beobachtete relative Intensitäten			Berechnete Intensitäten			Andere Indizierung der Reflexe
			$I \cdot 10^6$ Photo- meter	F	F^2	$\varrho \cdot 10^6$	F	F^2	
307	28,13	0,472	—	—	—	3,0	20,2	36	
406	28,32	0,474	—	—	—	0,5	8,5	72	
505	29,08	0,486	—	—	—	1,0	12,1	146	
506	31,82	0,527	—	—	—	0,9	12,0	144	

Ammoniumchromat.

Tabelle II. Die Interferenzen ($hk0$). $Mo-K_{\alpha_1}$ -Strahlung.

Indizes	θ°	$\sin \theta$	Beobachtete relative Intensitäten			Berechnete Intensitäten			Andere Indizierung der Reflexe
			$I \cdot 10^6$ Photo- meter	F	F^2	$\varrho \cdot 10^6$	F	F^2	
100	3,65	0,064	56	27,6	762	59,6	28,5	809	
110	4,87	0,085	—	—	—	75,3	36,9	1363	
200	7,31	0,127	63	41,6	1732	45,8	35,5	1257	
120	7,42	0,129	23	25,3	641	19,1	23,1	531	
210	7,98	0,139	—	—	—	15,5	21,7	470	
220	9,77	0,170	35	36,2	1311	35,2	36,3	1316	
130	10,57	0,184	35	37,7	1418	19,0	27,7	768	
300	11,00	0,191	56	48,6	2364	36,0	39,0	1518	
310	11,47	0,199	—	—	—	1,3	7,7	59	
230	12,19	0,211	—	—	—	6,5	17,7	312	
320	12,79	0,221	35	41,9	1758	24,6	35,2	1235	
140	13,53	0,234	—	—	—	5,0	16,3	267	
400	14,74	0,254	15	29,8	886	9,5	23,7	559	
330	14,75	0,255	—	—	—	0,5	5,6	31	
240	14,96	0,258	—	—	—	6,5	19,8	392	
410	15,10	0,261	12	27,0	727	19,7	34,6	1194	
420	16,15	0,278	—	—	—	3,9	16,0	256	(322)
150	16,72	0,288	—	—	—	7,0	21,8	474	
340	17,14	0,295	19	36,7	1343	11,2	28,1	788	
430	17,77	0,305	15	33,3	1111	12,7	30,6	937	
250	17,96	0,308	—	—	—	3,0	15,1	228	
500	18,54	0,318	—	—	—	2,1	12,9	167	
510	18,84	0,323	—	—	—	3,2	15,9	251	
520	19,71	0,337	—	—	—	1,7	12,1	145	
440	19,84	0,339	15	35,7	1276	3,9	18,3	333	
350	19,85	0,340	—	—	—	0,2	4,0	16	(252)
160	20,06	0,343	—	—	—	1,9	12,8	163	
260	21,11	0,360	—	—	—	2,3	14,5	210	
600	22,43	0,382	—	—	—	5,4	23,1	534	

Ammoniumchromat.

Tabelle III. Die Interferenzen (0k0). $Cu-K_{\alpha_1}$ -Strahlung.

Indizes	θ°	$\sin \theta$	Beobachtete relative Intensitäten			Berechnete Intensitäten			Andere Indizierung der Reflexe
			$I \cdot 10^6$ Photo- meter	F	F^2	$\varrho \cdot 10^6$	F	F^2	
020	14,13	0,244	72	58,2	3389	93,6	66,4	4408	
040	29,21	0,488	35	61,8	3946	37,8	66,6	4435	
060	47,06	0,732	—	—	—	4,1	27,0	729	

Ammoniumchromat.

Tabelle IV. Die Interferenzen (0kl). $Mo-K_{\alpha_1}$ -Strahlung.

Indizes	θ°	$\sin \theta$	I geschätzt	Berechnete Intensitäten			Andere Indizierung der Reflexe
				$\varrho \cdot 10^6$	F	F^2	
001	2,93	0,051	—	20,3	14,9	220	
011	4,35	0,076	—	165,3	51,7	2672	
002	5,86	0,102	st. st.	73,4	40,3	1624	
012	6,69	0,117	—	4,4	10,5	110	
021	7,09	0,123	—	5,4	12,0	144	(121)
022	8,73	0,152	—	29,4	31,3	979	(122)
003	8,77	0,153	—	3,8	11,4	129	
013	9,39	0,163	st.	48,0	41,5	1725	
031	10,14	0,176	st.	36,8	37,9	1434	
023	10,95	0,190	m. st.	14,4	24,6	605	
032	11,37	0,197	—	1,2	7,4	54	
004	11,79	0,204	s.	19,2	29,6	878	
014	12,23	0,212	—	13,4	25,4	643	
033	13,17	0,228	m. st.	19,4	31,7	1006	
041	13,32	0,230	—	0,8	6,6	44	
024	13,48	0,233	s.	6,8	19,0	362	
042	14,29	0,247	—	12,4	26,6	705	(141)
005	14,79	0,255	s.	8,1	21,9	479	
015	15,16	0,261	—	10,8	25,6	657	
034	15,19	0,265	—	7,2	21,0	440	
043	15,78	0,272	—	0,8	7,0	49	
025	16,20	0,279	s.	17,4	34,0	1152	
051	16,58	0,285	—	11,9	28,5	811	
052	17,39	0,299	—	0,4	5,6	31	
044	17,68	0,304	—	7,4	23,4	545	
006	17,84	0,306	—	13,0	31,1	969	
016	18,15	0,312	—	4,7	18,9	355	

(Fortsetzung Tabelle IV.)

Indizes	θ°	$\sin \theta$	I geschätzt	Berechnete Intensitäten			Andere Indizie- rung der Reflexe
				$q \cdot 10^6$	F	F^2	
035	18,30	0,314	—	6,5	22,4	501	
053	18,66	0,320	—	7,5	24,3	590	
026	19,05	0,326	—	2,1	12,9	167	
061	19,93	0,341	—	0,2	4,0	16	
036	20,48	0,350	—	3,4	17,2	297	
062	20,62	0,352	—	3,9	18,6	344	
007	20,95	0,357	—	4,1	19,3	372	
017	21,21	0,362	—	2,6	15,6	243	

Ammoniumchromat.

Tabelle V. Die Interferenzen (hkl). $Mo-K_{\alpha_1}$ -Strahlung.

Indizes	θ°	$\sin \theta$	I geschätzt	Berechnete Intensitäten		
				$q \cdot 10^6$	F	F^2
111	6,47	0,112	st.	32,3	28,0	782
121	7,38	0,128	st.	28,8	28,2	796
122	8,45	0,147	st. st.	77,6	49,8	2482
121	8,57	0,149	s.	3,0	9,8	95
131	11,25	0,195	m. st.	5,5	15,4	237
124	12,56	0,217	m. st.	15,3	27,4	753
324	13,88	0,240	s.	20,1	34,2	1170
413	13,95	0,241	s.	17,7	21,7	469
332	14,03	0,243	s. s.	4,7	15,9	254
331	14,10	0,244	m. st.	8,4	21,8	475
141	14,20	0,246	st.	15,3	29,5	871
232	14,92	0,257	s.	6,7	19,9	397
241	15,91	0,274	s.	0,4	5,1	26
322	16,0	0,276	m. st.	22,1	38,0	1442
216	16,43	0,283	s.	4,5	17,5	305
432	16,50	0,284	s. s.	6,9	21,7	471
316	16,81	0,289	s.	6,2	20,7	428
115	17,08	0,294	s.	0,6	6,6	44
143	17,12	0,294	s.	8,6	24,8	615
313	17,25	0,297	s. s.	11,2	28,0	788
151	17,35	0,298	s.	1,2	9,3	86
421	17,57	0,302	s.	7,7	23,8	568
224	17,73	0,305	s. s.	6,2	21,4	458
125	18,02	0,309	s. s.	5,8	20,9	438
442	18,80	0,322	s.	8,2	25,5	653
251	18,80	0,322	s.	2,7	14,7	217

(Tabelle V Fortsetzung.)

Indizes	θ°	$\sin \theta$	I geschätzt	Berechnet Intensitäten		
				$\varrho \cdot 10^6$	F	F^2
236	18,93	0,324	s. s.	3,6	16,9	285
336	19,29	0,330	s.	4,3	18,7	351
135	19,52	0,334	s.	0,4	5,7	33
342	19,73	0,337	s.	4,2	18,7	351
314	19,78	0,338	s.	1,1	9,8	96
117	19,87	0,340	s.	4,9	20,5	419
252	19,95	0,341	s. s.	3,1	16,1	258
624	21,43	0,365	s. s.	2,8	14,6	214
145	21,47	0,366	s. s.	8,1	27,6	760
531	22,47	0,382	s. s.	0,4	6,6	44

Die aus den gemessenen relativen Intensitäten erzielten $F(h0l)$ -, $F(hk0)$ - und $F(0k0)$ -Werte sind in der 5. Spalte der Tabellen I—III und die $F^2(h0l)$ -, $F^2(hk0)$ - und $F^2(0k0)$ -Werte in der 6. Spalte derselben Tabellen angegeben.

Die Reflexe $(0kl)$ wurden in der Tabelle IV nur mit den geschätzten Intensitäten angegeben, weil in der Schwenkaufnahme mit der Ausgangsfläche (001) , gedreht um die b -Achse, einige Reflexe, die in Zusammenhang mit der Ebene $(\bar{1}01)$ stehen, hervortreten und deshalb eine Verzwillingung nach der b -Achse und gleichzeitig nach der $(00\bar{1})$ -Fläche beweisen¹⁾. Außerdem zeigte die Schwenkaufnahme mit der Ausgangsfläche (120) , gedreht um die c -Achse, eine tiefe und ungleichmäßige Grundschwärzung.

In Tabelle V wurden die (hkl) -Reflexe aus sämtlichen Schwenkaufnahmen mit den geschätzten Intensitäten vermerkt.

Die aus den gemessenen relativen Intensitäten erzielten $F^2(h0l)$ -Werte wurden für eine Patterson-Analyse²⁾ in der Projektion auf (010) verwendet, ohne Berücksichtigung der Wärmebewegung der Atome, wobei eine bidimensionale Fourier-Reihe (2)

$$A(uv) = \sum_{hl=-\infty}^{+\infty} F^2(h0l) \cdot e^{2\pi i \left(\frac{hu}{a} + \frac{lv}{c} \right)}. \quad (2)$$

berechnet wurde.

Die Maximalwerte dieser Projektion dürfen einigermaßen den Stellen der größten Elektronendichte entsprechen, und durch Vergleich der Entfernungen dieser Maxima mit den Atomradien wird es möglich, eine vorläufige Struktur zu ermitteln. Außer der methodischen Ungenauigkeit der

1) D. I. Bujor, Z. Kristallogr. 78 (1931) 3, Fig. 5, 6 und 7.

2) A. L. Patterson, Z. Kristallogr. 90 (1935) 543—553, Formel 27.

Patterson-Analyse in der Bestimmung der Atomlagen wird diese noch für die Struktur des Ammoniumchromates erschwert, da dessen Kristalle kein Symmetriezentrum besitzen; um die Berechnung der Fourier-Reihe zu ermöglichen, muß man aber diese Kristalle als zentrosymmetrisch betrachten¹⁾. Infolgedessen wird die Strukturamplitude $F(h0l)$ gleich $F(\bar{h}0l)$ angenommen, damit das $S(hl)$ -Glieder der Fourier-Reihe²⁾ verschwindet.

Die Tabelle VI gibt in den Spalten 1—4 die Koordinaten der auftretenden Maxima dieser Patterson-Analyse in der Projektion auf (010)



Fig. 2. Ammoniumchromat. Die Verteilung der Maxima der Patterson-Analyse in der Projektion auf (010); mit den gemessenen $F^2(h0l)$.

an, und die Fig. 2 stellt die Verteilung der Maxima in der Projektionsebene (010) dar.

Die höchsten Maxima der Patterson-Analyse in der Projektion auf (010) wurden für die Lagen der Cr-Atome vorläufig gewählt:

Cr I in $2\pi x = 0$, $2\pi z = 0$; Cr II in $2\pi x = 246^\circ$, $2\pi z = 168^\circ$.

In der Umgebung der Cr-Atome befinden sich die folgenden Maxima, deren Entfernungen einem tetraedrischen Gerüst der O-Atome entsprechen:

um das Cr I-Atom: 2 sich überlagernde O-Atome in $2\pi x = 18^\circ$, $2\pi z = 66^\circ$,
 1 O-Atom, überlagert von einer NH_4 -Gruppe in
 $2\pi x = 258^\circ$ (102°), $2\pi z = 300^\circ$ (60°),
 1 O-Atom in $2\pi x = 84^\circ$, $2\pi z = 0^\circ$;

1) W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London [A] 111 (1926) 708.

2) H. Lipson and C. A. Beevers, Proc. physic. Soc. 48 (1936) 774.

Ammoniumchromat.

Tabelle VI. Die Maxima der Patterson-Analysen in der Projektion auf (010).

Aus den beobachteten Intensitäten				Aus der ermittelten Struktur berechnet			
$2\pi x$		$2\pi z$		$2\pi x$		$2\pi z$	
Å	Grad	Å	Grad	Å	Grad	Å	Grad
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	3,85	180	—	—	—	—
0,31	18	1,41	66	0,10	6	1,28	60
0,31	18	2,82	132	0,20	12	3,21	150
—	—	—	—	1,03	60	2,82	132
1,44	84	0	0	1,24	72	0	0
1,44	84	2,57	120	—	—	—	—
1,75	102	1,28	60	1,85	108	1,16	54
2,68	156	2,44	114	2,58	150	2,18	102
3,09	180	0	0	3,09	180	0	0
3,09	180	3,85	180	3,09	180	3,85	180
—	—	—	—	3,61	210	1,54	72
3,91	228	2,18	102	4,02	234	2,18	102
4,22	246	3,59	168	4,22	246	3,59	168
4,84	282	1,41	66	4,74	276	1,41	66
4,94	288	0,26	12	4,94	288	0,26	12

Ammoniumchromat.

Tabelle VII. Parameterwerte der ermittelten Struktur.

Atomart	$2\pi x$		$2\pi y$		$2\pi z$		Koordinaten
	Å	Grad	Å	Grad	Å	Grad	
Cr _I	0	0	0	0	0	0	000
Cr _{II}	4,12	240	3,15	180	3,53	165	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z_1$
O _I	0	0	1,575	90	1,20	56	$0\frac{1}{2}z_2$
O _{II}	0	0	4,725	270	1,20	56	$0\frac{1}{2}z_2$
O _{III}	1,60	93,20	0	0	0	0	$x_3 0 0$
O _{IV}	4,48	261	0	0	6,52	305	$x_4 0 z_4$
O _V	3,09	180	1,575	90	3,85	180	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
O _{VI}	3,09	180	4,725	270	3,85	180	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
O _{VII}	3,67	213,78	3,15	180	1,78	83,22	$x_5 \frac{1}{2} z_5$
O _{VIII}	5,55	323,30	3,15	180	5,065	237	$x_6 \frac{1}{2} z_6$
NH _I	4,12	240	0	0	2,33	109	$\frac{1}{2} 0 z_7$
NH _{II}	1,645	95,80	0	0	4,85	227	$x_8 0 z_8$
NH _{III}	4,12	240	3,15	180	6,70	313	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z_9$
NH _{IV}	0,88	51,25	3,15	180	3,485	163	$x_{10}\frac{1}{2}z_{10}$

um das Cr II-Atom: 2 sich überlagernde O Atome in $2\pi x = 180^\circ$,
 $2\pi z = 180^\circ$,

1 O-Atom, überlagert von einer NH_4 -Gruppe in
 $2\pi x = 228^\circ$, $2\pi z = 102^\circ$,

1 O-Atom in $2\pi x = 342^\circ (18^\circ)$, $2\pi z = 228^\circ (132^\circ)$.

Außerdem wurde berücksichtigt, daß die Reflexe $(0k0)$ mit k ungerade nicht auftreten; daher muß die ermittelte Struktur eine gleiche Atomverteilung in den gleichwertigen $(0k0)$ -Ebenen aufweisen.

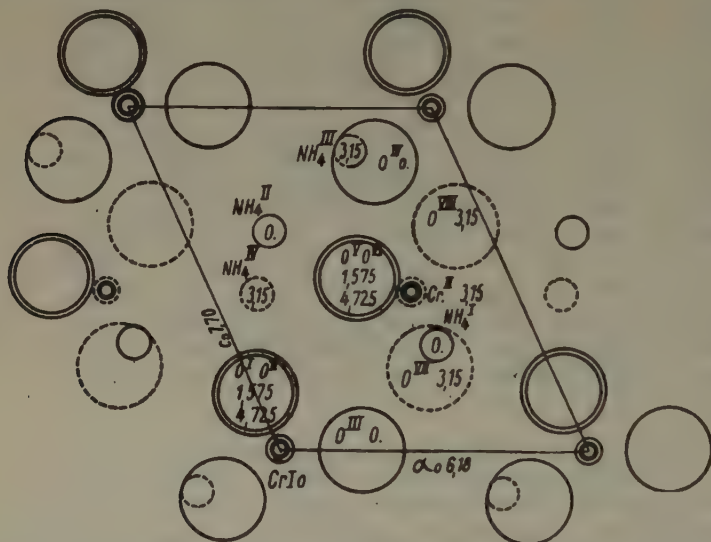


Fig. 3. Ammoniumchromat. Das ermittelte Strukturgerüst in der Projektion auf (010) . Die Zahlen geben die Entfernungen von der (010) -Ebene in Å an.

Nach der Methode des „trial and error“ wurden die vorläufigen Atomlagen etwas geändert und ein Strukturgerüst ermittelt, dessen Atomkoordinaten in Tabelle VII angegeben sind, und das in der Projektion auf die (010) -Ebene in Fig. 3 dargestellt ist.

Mit den festgestellten Atomkoordinaten der ermittelten Struktur und mit der allgemeinen Formel (3) des Strukturfaktors, der für die Raumgruppe C_1^1

$$\begin{aligned} A &= 2 \cos 2\pi (hx + lz) \cdot \cos 2\pi ky \\ B &= 2 \sin 2\pi (hx + lz) \cdot \cos 2\pi ky \end{aligned} \quad (3)$$

lautet¹⁾, wurden die Strukturamplituden F und F^2 für alle Ebenen $(h0l)$,

1) Internationale Tabellen 1935, I, S. 95.

$(h k 0)$, $(0 k 0)$, $(0 k l)$ und $(h k l)$, die in den Tabellen I bis V auftreten, berechnet, und in der 8. und 9. Spalte der Tabellen I bis III und in der 6. und 7. Spalte der Tabellen IV und V angegeben.

Dieselben berechneten Werte F^2 wurden in die Braggsche Formel (1) eingesetzt und das integrale Reflexionsvermögen ρ ermittelt. Die berechneten ρ -Werte sind in die 7. Spalten der Tabellen I bis III und in die 5. Spalten der Tabellen IV und V eingereiht.

Die berechneten Strukturamplituden F haben kein bestimmtes Vorzeichen. Deswegen wurden die für eine Patterson-Analyse in der Projektion auf (010) berechneten $F^2(h0l)$ -Werte benutzt.

Die Koordinaten

der Maxima dieser Patterson-Analyse der berechneten $F^2(h0l)$ sind in der 5. Spalte der Tabelle VI vermerkt, um einen Vergleich mit den Ergebnissen der ersten Patterson-Analyse zu ermöglichen, die mit den gemessenen $F^2(h0l)$ -Werten ausgeführt wurde. Die Fig. 4 gibt die Verteilung der Maxima in der Projektion auf (010) an für die Patterson-Analyse, die mit den berechneten $F^2(h0l)$ -Werten erzielt worden ist.

In den Fig. 5, 6 und 7 werden die gemessenen und die berechneten Strukturamplituden $F(h00)$, $F(0k0)$ und $F(00l)$ verglichen, die in befriedigender Weise übereinstimmen.

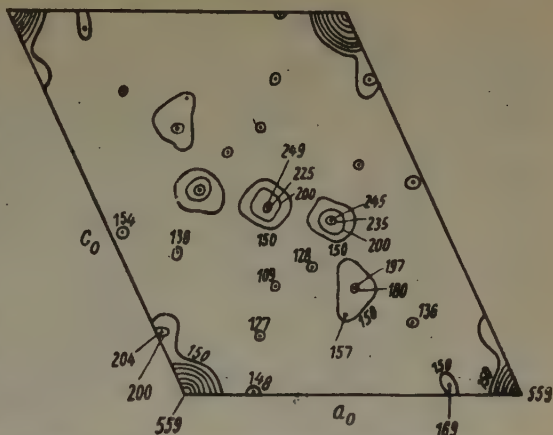


Fig. 4. Ammoniumchromat. Die Verteilung der Maxima der Patterson-Analyse in der Projektion auf (010) mit den berechneten $F^2(h0l)$.

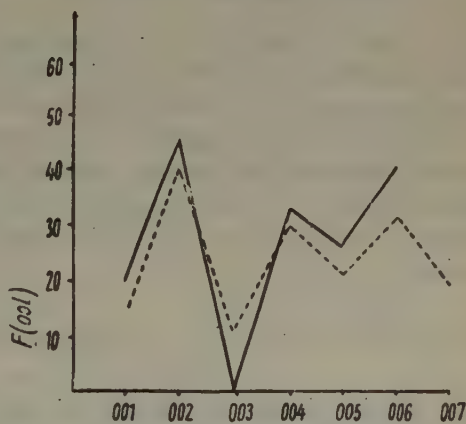


Fig. 5. Ammoniumchromat. Vergleich der gemessenen mit den berechneten $F(h00)$ -Werten.

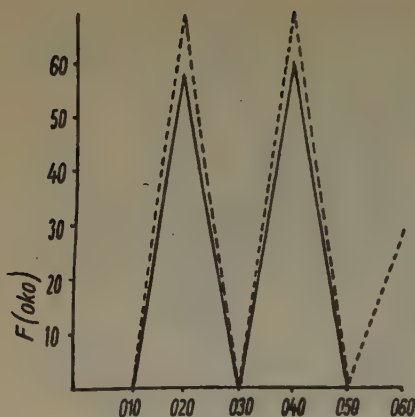


Fig. 6. Ammoniumchromat. Vergleich der gemessenen mit den berechneten $F(0k0)$ -Werten.

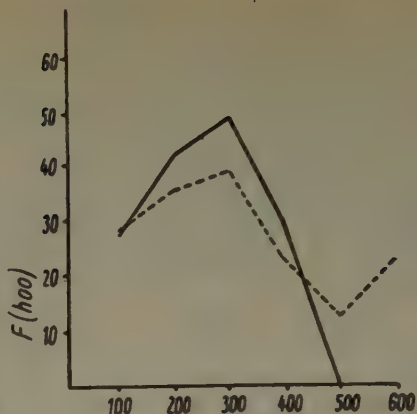


Fig. 7. Ammoniumchromat. Vergleich der gemessenen mit den berechneten $F(00l)$ -Werten.

Wenn man die geschätzten und gemessenen relativen Intensitäten mit den berechneten integralen Reflexionsvermögen der in den Tabellen I bis V angegebenen $(h0l)$ -, $(hk0)$ -, $(0k0)$ -, $(0kl)$ - und (hkl) -Ebenen, wie auch die Ergebnisse der beiden Patterson-Analysen, die erstens mit den gemessenen $F^2(h0l)$ -Werten, zweitens mit den berechneten $F^2(h0l)$ -Werten ausgeführt wurden, vergleicht, so wird ersichtlich, daß in den Grenzen der methodischen Fehler das ermittelte Strukturgerüst als befriedigend anzusehen ist.

Nachbarschafts- und Koordinationsverhältnisse der ermittelten Struktur.

Die Nachbarschafts- und Koordinationsverhältnisse sind in der Tabelle VIII niedergelegt und in der Fig. 8 dargestellt.

Sie beweisen, daß alle atomaren Abstände den theoretischen Bedingungen entsprechen, da sich der kleinste $Cr-O$ -Abstand im tetraedrischen Gerüst auf 1,60 Å, der kleinste $O-O$ -Abstand im tetraedrischen Gerüst auf 2,75 Å, der kleinste $O-NH_4$ -Abstand auf 2,60 Å, der kleinste NH_4-NH_4 -Abstand auf 3,39 Å, und der kleinste $Cr-NH_4$ -Abstand auf 2,97 Å erstreckt.

Die Koordinationsverhältnisse sind aus der Fig. 8, die eine Projektion des Strukturgerüsts in der (010) -Ebene darstellt, leicht zu ersehen. Um jedes Cr^{6+} liegen 4 O^{--} , die ein tetraedrisches Gerüst bilden; auf Grund dessen und nach der Paulingschen Regel wird jedes O^{--} mit 1,5 elektrostatischen Valenzen an Cr^{6+} gebunden.

Die verbleibende halbe Valenz des O^{--} wird mit NH_4^+ ausgeglichen, und da um jedes NH_4^+ sich $8O^{--}$ befinden, wird jedes O^{--} mit je $\frac{1}{8}$ elektrostatischen Valenz an 4 NH_4^+ gebunden.

Ammoniumchromat.

Tabelle VIII. Nachbarschaft.

Atomart	Anzahl	Art gleichartiger Nachbarn	Abstand in Å
Cr I	4 O	(I, II); (III, IV)	1,98; 1,60
	6 NH_4	I; I; II; II; 2 III	3,70; 3,77; 3,86; 4,20; 3,66
Cr II	4 O	(V, VI); (VII, VIII)	1,98; 1,60
	6 NH_4	2 I; III; III; IV; IV	3,37; 3,17; 4,53; 2,97; 3,22
NH_4 I	8 O	(I, II); III; IV; (V, VI); 2 VII	3,15; 2,60; 3,66; 2,67; 3,20
NH_4 II	8 O	(I, II); III; IV; (V, VI); 2 VIII	3,66; 2,87; 2,60; 2,60; 3,94
NH_4 III	8 O	(I, II); 2 IV; (V, VI); VII; VIII	2,78; 3,18; 3,04; 2,99; 2,60
NH_4 IV	8 O	(I, II); 2 III; (V, VI); VII; VIII	2,60; 5,06; 2,60; 3,08; 2,60
O I (V)	4 O	II (VI); III (VII); IV (VIII); V (I)	3,15; 2,85; 2,75; 3,10
O III (VII)	4 O	I (V); II (VI); IV (VIII); VII (III)	2,85; 2,85; 2,99; 3,78
NH_4 I	3 NH_4	II; III; IV	3,48; 4,58; 4,12
NH_4 II	3 NH_4	I; III; IV	3,48; 3,94; 3,39
NH_4 III	3 NH_4	I; II; IV	4,58; 3,94; 3,45

Die Tabelle VIII zeigt, daß die mittleren Abstände $NH_4^+—O^{--}$ für NH_4^+ I 3,03 Å; für NH_4^+ II 3,23 Å; für NH_4^+ III 2,95 Å und für NH_4^+ IV 3,28 Å betragen.

Die Fig. 8 zeigt ferner, daß das Strukturgerüst des Ammoniumchromates aus zwei parallelen Reihen von CrO_4 -Tetraedern zusammengesetzt ist, die durch (001)-Ebenen getrennt werden. Die zwei parallelen Reihen von $Cr_I O_4$ - und $Cr_{II} O_4$ -Tetraedern sind nur durch die elektrostatischen Valenzen $NH_4^+—O^{--}$ gebunden, da einerseits das NH_4^+ I mit Cr_I zusammen in der Ebene (010) liegt und in der Reihe der $Cr_{II} O_4$ -Tetraeder eingeschlossen ist, andererseits sich das NH_4^+ III in der Ebene (020) beim Cr_{II} befindet und in der Reihe der $Cr_I O_4$ -Tetraeder eingliedert ist.

Außerdem sind das Ion NH_4^+ II, das in der Ebene (010) liegt, und das in der Ebene (020) befindliche Ion NH_4^+ IV der Reihe der $Cr_{II} O_4$ -

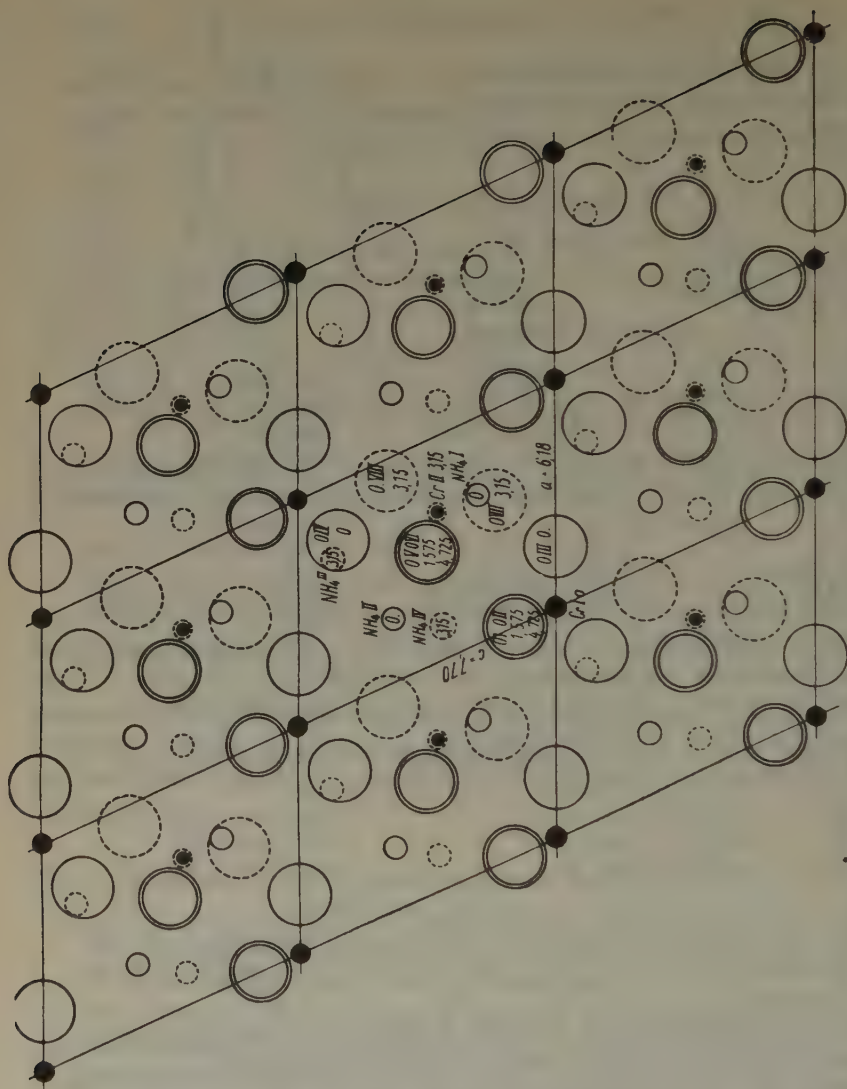


Fig. 8: Ammoniumchromat. Vervielfältigtes Gitter des Strukturgerüsts in der Projektion auf (010). Die Zahlen geben die Entfernungen von der (010)-Ebene in Å an.

Tetraeder angeschlossen. Diese Lagerung bedeutet, daß zwei NH_4^+ -Ionen weniger stabil gebunden sind als die anderen, und daß dies den leichten Verlust von zwei NH_4^+ -Ionen des Ammoniumchromates und seine Umwandlung in Ammoniumdichromat $(NH_4)_2Cr_2O_7$ erklären kann.

Die Fig. 9, die eine Projektion des Strukturgerüsts in der Ebene (100) darstellt, zeigt die kontinuierlichen Reihen von CrO_4 -Tetraedern, die senkrecht zu den Ebenen (0k0) verlaufen und eine starke Zusammenziehung



Fig. 9. Ammoniumchromat. Das Strukturgerüst in der Projektion auf (100) mit den leistenförmigen Kristallkeimen, die symmetrisch nach (010) verzwillingt erscheinen. Die Zahlen bedeuten die Entfernungen von der (100)-Ebene parallel der a -Achse in Å.

dieser Ebenen verursachen, wobei die $(0k0)$ -Ebenen niemals als Kristall- oder Spaltflächen auftreten.

Die Keime der Kristalle des Ammoniumchromates.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Mikrophotographie (Fig. 10) der (100)-Fläche eines geätzten Kristalls von Ammoniumchromat in der 25fachen Vergrößerung veröffentlicht, auf der unzählige unterbrochene Ätzfiguren, die jede aus zwei kurzgestreckten Schenkeln in den Richtungen der Ebenen (011) , $(0\bar{1}1)$ gebildet sind, hervortreten.

Die Ebenen (011) , $(0\bar{1}1)$ bilden einen Winkel von $78^\circ 34'$ und wurden niemals als Kristallflächen beobachtet.

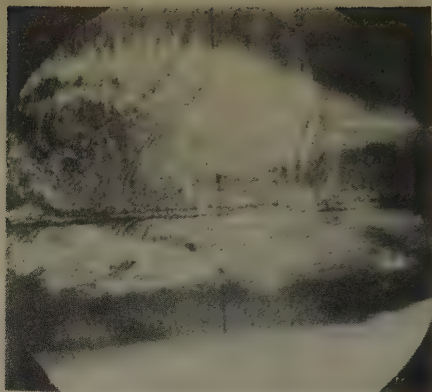


Fig. 10. Ammoniumchromat. Ätzfiguren auf der $a(100)$ -Fläche eines Zwillingskristalls nach der b -Achse. 25fache Vergrößerung.

Dieses Aussehen der geätzten (100)-Fläche veranlaßte zu weiteren Untersuchungen, die mit dem Elektronenmikroskop ausgeführt wurden, wobei ammoniakalische Lösungen von $\frac{1}{5000}$ bis $\frac{1}{16000}$ g Ammoniumchromat verwendet wurden und die zu folgenden Ergebnissen führten.

In einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (Fig. 11) in 22000facher Vergrößerung sieht man leistenförmige, parallel zusammengewachsene dünne Prismen, die in der Mitte

Hohlräume umschließen; weiter Kristallskelette, die treppenförmig begrenzt sind, und auch einen kurzprismatischen Kristall, der auf einer Seite domatische Flächen zeigt, die einen Winkel von ca. 78° bilden, so daß als Flächen (011), $(0\bar{1}1)$ anzusehen sind, die auf eine polare Symmetrie des Kristalls hinweisen.

Eine zweite Aufnahme (Fig. 12) in 23000facher Vergrößerung zeigt zwei dünntafelige und kurzgestreckte Kristalle, die symmetrisch nach einer Verwachsungsebene verzwillingt sind und ähnlich den zweischenkeligen

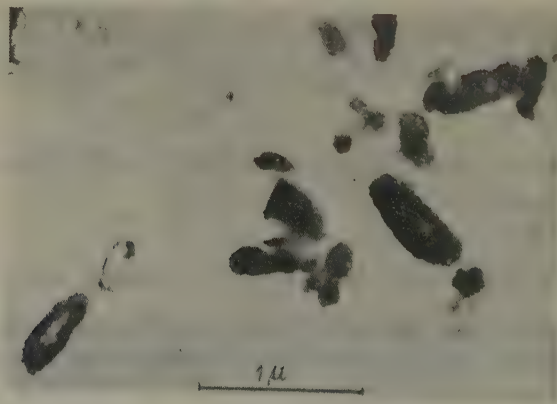


Fig. 11. Ammoniumchromat. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Kristalle in 22000facher Vergrößerung.

Ätzfiguren auf der (100)-Fläche der Ammoniumchromat-Kristalle erscheinen.

Aus diesen elektronenmikroskopischen Aufnahmen kann man schließen, daß die Kristalle des Ammoniumchromates, die eine C_s^1 -Symmetrie besitzen, aus zahlreichen leistenförmigen, nach (010) verzwilligten Kristallkeimen niederer Symmetrie zusammengesetzt sind; diese Bauart wurde in der Projektion auf die (100)-Fläche in der Fig. 9 dargestellt.

Nach den Friedelschen Anschauungen wird die Verzwilligung der Kristallkeime niederer Symmetrie dadurch bedingt, daß sie „meroeдрisch“ einem Gitter, das (010) als Symmetrieebene besitzt und der Symmetrie C_s^1 des zusammengesetzten Kristalls entspricht, gegenüberstehen.

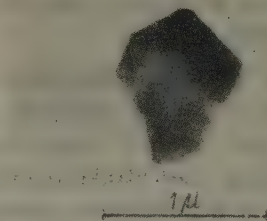


Fig. 12. Ammoniumchromat. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Kristalle in 23000facher Vergrößerung.

Die zusammengesetzten Kristalle des Ammoniumchromates, die eine C_s^1 -Symmetrie besitzen, verzwilligen sich weiter nach $b[010]$ als Zwillingsachse und nach $c(001)$ als Verwachsungs- und Zwillings-ebene, weil ein vervielfältigtes Gitter in der Projektion auf (010) als pseudorhombisches Gitter erscheint, das sich beiderseits der Zwillings-ebene (001) mit seiner (100)-Ebene in der Richtung der $(\bar{2}01)$ -Ebene des monoklinen Gitters ausdehnt.

Die Übereinstimmung des C_s^1 -Gitters und des pseudorhombischen mit dem genauen rhombischen Gitter wird aus der Fig. 8 ersichtlich und durch die folgenden Winkel belegt:

C_s^1 -Gitter und pseudorhombisches Gitter	Rhombisches Gitter
$(\bar{1}01) : (001) = 67^\circ 27'$	$(\bar{2}01) : (001) = 66^\circ 6'$
$(\bar{1}01) : (100) = 47^\circ 47'$	$(\bar{2}01) : (201) = 47^\circ 48'$
$(201) : (\bar{2}03) = 83^\circ 3' 56''$	$(202) : (202) = 83^\circ 5' 26''$
$(201) : (001) = 47^\circ 34' 24''$	$(202) : (001) = 48^\circ 27' 17''$

Die Fig. 8 zeigt ferner, daß die Verzwilligung der Kristalle des Ammoniumchromates auch durch die pseudohexagonalen Gitter, die die Lagen der Cr-Atome und der $\text{NH}_4 \text{ I} - \text{NH}_4 \text{ II}$ -Gruppen in einem vervielfältigten monoklinen Gitter bilden, hervorgerufen werden kann.

Zusammenfassung.

Aus dem ersten und dem vorliegenden zweiten Teil dieser Arbeit geht hervor, daß das Ammoniumchromat in der Translationsgruppe Γ_m und in der Raumgruppe C_2^1 mit den folgenden Identitätsperioden kristallisiert:

$$a_0 = 6,15 \pm 0,03 \text{ \AA}; b_0 = 6,30 \text{ \AA}; c_0 = 7,66 \pm 0,03 \text{ \AA}.$$

Das Achsenverhältnis wurde gefunden zu $a_0 : b_0 : c_0 = 0,9808 : 1 : 1,2217$ mit einem Winkel $\beta = 115^\circ 13'$. Ein Elementarkörper enthält zwei Moleküle $(NH_4)_2CrO_4$.

Die Intensitäten der $(h0l)$ -, $(hk0)$ - und $(0k0)$ -Ebenen wurden photometriert; mit den relativen gemessenen $F^2(h01)$ -Werten wurde eine Patterson-Analyse in der Projektion auf (010) ausgeführt, die für die Ermittlung eines Strukturgerüsts benutzt wurde. Mit den Atomkoordinaten des Strukturgerüsts wurden die Reflexionsvermögen und die F und F^2 der $(h0l)$ -, $(hk0)$ -, $(0k0)$ -, $(0kl)$ - und (hkl) -Ebenen berechnet, die mit den geschätzten und gemessenen relativen Intensitäten in befriedigender Weise übereinstimmten. Eine zweite Patterson-Analyse in der Projektion auf (010) mit den berechneten $F^2(h0l)$ -Werten wurde ausgeführt und ihre Ergebnisse mit denen der aus den gemessenen $F^2(h0l)$ erzielten Patterson-Analyse verglichen.

Das Strukturgerüst erfüllt die Paulingschen und die Atomradien-Bedingungen in befriedigender Weise; die Eigenschaften der Kristalle des Ammoniumchromates werden zufriedenstellend erklärt.

Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen wurde es möglich, Kristalle kleiner als $0,4 \mu$ und dünner als $0,04 \mu$ zu beobachten und mit genügender Wahrscheinlichkeit den Schluß zu ziehen, daß die Kristalle des Ammoniumchromates, die eine C_2^1 -Symmetrie besitzen, tatsächlich aus leistenförmigen nach (011) - und $(0\bar{1}1)$ -Ebenen gestreckten Keimen, die eine niedrigere Symmetrie aufweisen, zusammengesetzt sind.

Es wurden auch die anderen Zwillingsbauarten der Kristalle des Ammoniumchromates durch das Vorhandensein von höheren pseudosymmetrischen Gittern, die sich ihrerseits in den vervielfältigten monoklinen Gittern befinden, erklärt.

Mit unvergeßlicher Dankbarkeit erinnere ich mich an meine verehrten Kollegen, Prof. Dr. K. H. Scheumann und Prof. Dr. E. Schiebold, die mir 1931 in der Röntgenabteilung des Mineralogischen Instituts der Universität Leipzig alle Röntgenaufnahmen, die in dieser Arbeit vermerkt sind, auszuführen ermöglichten.

Außerdem darf ich meinen verbindlichsten Dank Herrn Prof. Dr. W. Eitel, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Silikatforschung in Berlin-Dahlem, aussprechen, der mir in freundlichster Weise das Elektronenmikroskop des Instituts zur Verfügung stellte.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Bukarest, Mineralogisches Institut der Universität.

Eingegangen am 24. Mai 1943.

Kristallographische Untersuchungen einiger Verbindungen der Seltenen Erden¹⁾.

Von Sohan Singh, München.

Einleitung.

Die Ionen der Seltenen Erden in ihren festen Verbindungen zeigen Absorptionslinien, die um so schärfer sind, je niedriger die Temperatur ist. Teilweise wird sogar die Schärfe der Linien in Gasspektren erreicht. Diese Tatsache ist dadurch zu erklären, daß die scharfen Absorptionslinien den Übergängen innerhalb der unvollständigen $4f$ -Schale zuzuschreiben sind²⁾, welche durch die vollbesetzten Schalen der $5s$ - und $5p$ -Elektronen gegen die Beeinflussung durch die umgebenden Ionen geschützt ist.

Nach dem Pauliprinzip hat die Elektronenkonfiguration, die nur eine teilweise mit n Elektronen besetzte Schale besitzt, und diejenige, in der die gleiche Schale bis auf n fehlende Elektronen besetzt ist, dieselben Terme. Demnach haben diejenigen Seltenen Erden, die symmetrisch zur Mitte dieser Gruppe liegen, dieselben Terme. Wie Tomaschek³⁾ und Hellwege⁴⁾ gezeigt haben, weisen auch die anderen Eigenschaften, die von der Natur der Terme abhängig sind, z. B. Leuchtfähigkeit, Linienbreite, Term aufspaltung im Kristallfeld und die Stärke der durch Überlagerung von Gitterschwingungen über Elektronensprünge entstehenden Absorptionslinien, dieselbe Symmetrie auf.

Da Europium ziemlich in der Mitte der Gruppe der Seltenen Erden (unmittelbar vor Gd) liegt, sind dort die Verhältnisse besonders günstig. So ist z. B. die Linienbreite bei Europium am kleinsten⁴⁾, d. h. Eu^{+++} hat die schärfsten Absorptionslinien von allen Seltenen Erden. Ebenfalls sind die sog. „Überlagerungslinien“ bei Eu^{+++} am schwächsten — fast gar nicht vorhanden⁴⁾⁵⁾. Außerdem liegt bei den Seltenen Erden in Kristallform ein Fall vor, wo die Ausrichtungen, die die Atome durch die Ionenfelder erfahren, sehr definiert sind. Deshalb ist es möglich, auch die Vorgänge bei der Lichtemission sowie Absorption näher zu studieren. So hat

1) D 91, erster Teil.

2) R. Tomaschek, Physik. Z. **33** (1932) 878.

3) R. Tomaschek, Acta physica polon. 1936, 397.

4) K.-H. Hellwege, Ann. Physik **40** (1941) 529.

5) F. Spedding, C. C. Moss und R. C. Waller, J. chem. Physics **8** (1940) 908.

Deutschbein¹⁾ die Vorgänge bei der Lichtemission an Eu^{+++} , vor allem an hexagonalem Europiumbromat und Europiumäthylsulfat im Sichtbaren näher untersucht.

Im Anschluß an diese Arbeit sollte die Absorption verschiedener Eu^{+++} -Verbindungen in Kristallform im UV untersucht werden. Dazu mußte aber die optische Symmetrie der verschiedenen Kristalle berücksichtigt werden. Es liegen aber sehr wenig kristallographische Beobachtungen an Eu -Verbindungen vor.

Daher wurden in der vorliegenden Arbeit zunächst die bisher noch nicht untersuchten Eu -Verbindungen kristallographisch ausgemessen, woran sich die Untersuchung von $\text{Gd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ anschloß.

Herstellung und Reinheit der Kristalle.

Zu Beginn jedes folgenden Abschnittes ist die Herstellung der betreffenden Verbindung beschrieben. Die Schwierigkeiten dieser Untersuchung lagen vor allem darin, daß von den reinsten Salzen, die verwendet werden mußten, um definierte Verhältnisse zu haben, nur sehr geringe Mengen in der Größenordnung von höchstens einigen Gramm zur Verfügung standen. Die Kristallisation geschah in einem staubfreien Raum bei ziemlich konstanter Temperatur. Die Dimensionen der verwendeten Kristallisiergefäße wurden den zur Verfügung stehenden Mengen verschiedener Verbindungen in der Weise angepaßt, daß die Verdampfungsgeschwindigkeiten der Lösungen zur Herstellung gut ausgebildeter Kristalle am günstigsten waren. Die Größe der Kristalle schwankte zwischen $\frac{1}{2}$ mm und 5 mm.

Ausgemessen wurden die Kristalle mit einem einkreisigen Goniometer. Zur Kontrolle diente ein Polarisationsmikroskop.

Das verwendete Eu_2O_3 wurde von Kapfenberger²⁾ im physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden hergestellt. Die quantitative Analyse von Frau Ida Noddak³⁾ ergab als Verunreinigung 0,03—0,04% Gd und 0,02—0,03% Sm . Von Herrn Prof. W. Prandtl zur Verfügung gestelltes $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ war ebenfalls sehr rein. Das verwendete Gadoliniumpräparat war leider nicht so rein. Es enthielt einige % Terbium.

Europium-p-dibrombenzolsulfonat, $\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Europiumoxyd wurde in einer konzentrierten heißen Lösung von Paradibrombenzolsulfonsäure gelöst. Die Lösung wurde zur Kristalli-

1) O. Deutschbein, Ann. Physik **36** (1939) 183.

2) W. Kapfenberger, Z. analyt. Chem. **105** (1936) 199.

3) W. Kapfenberger, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938) 273.

sation bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es ergaben sich prismenförmige Kristalle der in Fig. 1 dargestellten Form.

System: Monoklin

$$a : b : c = 0,5973 : 1 : 0,3816$$

$$\beta = 103^\circ 10'.$$

Beobachtete Formen: $m \{110\}$, $p \{1\bar{1}0\}$, $k \{0\bar{1}1\}$, $v \{011\}$, $l \{120\}$ und $u \{120\}$.

	Beobachtet	Berechnet
$m : p = (110) : (1\bar{1}0) = 60^\circ 21\frac{1}{2}'$		—
$v : k = (011) : (0\bar{1}1) = 40^\circ 46'$		—
$v : m = (011) : (110) = 68^\circ 55'$		—
$l : u = (120) : (1\bar{2}0) = 98^\circ 57'$	98° 42'	
$l : k = (120) : (0\bar{1}1) = 96^\circ 41'$	97° 11 $\frac{1}{2}'$	
$l : v = (120) : (011) = 66^\circ 15\frac{1}{2}'$	66° 12 $\frac{1}{2}'$	

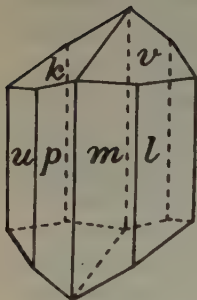


Fig. 1.

Hinsichtlich der Kristallisation zeigt *Eu-p*-dibrombenzolsulfonat sehr kompliziertes Verhalten. Außer dem oben angegebenen Hydrat mit 12 H_2O bei Zimmertemperatur, kommen bei 35° C aus der Lösung einige andere verschiedene Formen zur Kristallisation. Es scheint hier ein Fall vorzuliegen wo bei entsprechenden Temperaturen verschiedene Hydrate erhalten werden können. Eine ähnliche Beobachtung haben Armstrong und Rodd¹⁾ bei Gadolinium-*p*-dibrombenzolsulfonat gemacht, jedoch nur zwei unterscheidbare Hydrate gefunden. Auf die Frage,

welche Kristallformen von *Eu-p*-dibrombenzolsulfonat bei verschiedenen Temperaturen vorkommen können, werde ich in einer demnächst erscheinenden Arbeit näher eingehen.

Europiumsulfat, $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$.

Europiumoxyd wurde in etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur langsam verdunsten gelassen. Durch wiederholte Umkristallisation wurden gut ausgebildete Kristalle (Fig. 2) gewonnen.

System: Monoklin-prismatisch

$$a : b : c = 3,0023 : 1 : 1,9881$$

$$\beta = 118^\circ 35'.$$

1) H. E. Armstrong and E. H. Rodd, Proc. Roy. Soc. London (A) 87 (1912) 212.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $c\{001\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $o\{111\}$, $r\{101\}$, $\xi\{31\bar{1}\}$, $x\{311\}$, $\tau\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, $\sigma\{\bar{1}11\}$, $q\{7016\}$, $\pi\{3013\bar{1}\bar{3}\}$, $y\{955\}$, $z\{655\}$, $t\{25\bar{1}8\bar{1}8\}$, und $n\{\bar{1}377\}$.

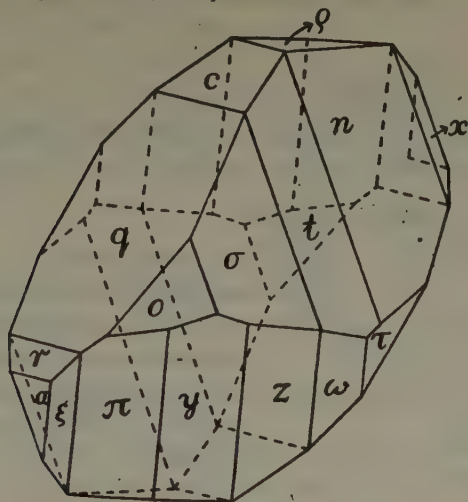


Fig. 2.

In allen Zonen sind sehr viel Vizinalflächen vorhanden, die die Genauigkeit der Messungen etwas herabsetzen. Von diesen wurden einige mit guten Reflexen gemessen.

	Beobachtet	Berechnet
$c:\tau' = (001):(\bar{1}\bar{1}1) = 55^\circ 1\frac{1}{2}'$		$54^\circ 26\frac{1}{2}'$
$c:q = (001):(7016) = 12^\circ 40\frac{1}{2}'$		$12^\circ 36\frac{1}{2}'$
$c:r = (001):(101) = 24^\circ 2'$		$23^\circ 51'$
$c:a = (001):(100) = 61^\circ 16'$		$61^\circ 24\frac{1}{2}'$
$c:\varrho = (001):(\bar{1}01) = 40^\circ 28\frac{1}{2}'$		—
$c:\omega' = (001):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 69^\circ 40\frac{1}{2}'$		—
$c:\xi' = (001):(\bar{3}\bar{1}1) = 88^\circ 53\frac{1}{2}'$		—
$a:o = (100):(111) = 59^\circ 40'$		$59^\circ 44'$
$a:\sigma = (100):(\bar{1}11) = 95^\circ 12\frac{1}{2}'$		$95^\circ 23\frac{1}{2}'$
$a:z = (100):(655) = 80^\circ 54'$		$80^\circ 47'$
$a:y = (100):(955) = 70^\circ 00'$		$69^\circ 55'$
$a:\pi = (100):(3013\bar{1}\bar{3}) = 62^\circ 22'$		$61^\circ 44'$
$a:t' = (100):(25\bar{1}8\bar{1}8) = 77^\circ 24'$		$77^\circ 15'$
$a:n' = (100):(\bar{1}377) = 69^\circ 1\frac{1}{2}'$		$68^\circ 56\frac{1}{2}'$
$a:x' = (100):(\bar{3}\bar{1}\bar{1}) = 52^\circ 25'$		$52^\circ 19'$

Ebene der optischen Achsen fast parallel zu $c\{001\}$. Spitze Bisektrix Achse α .

Europiumäthylsulfat, $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

Eine Lösung von Europiumsulfat (hergestellt wie oben) wurde mit einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Bariumäthylsulfat versetzt, filtriert und zur Kristallisation bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

System: Dihexagonal-bipyramidal

$$a : c = 1 : 0,5061.$$

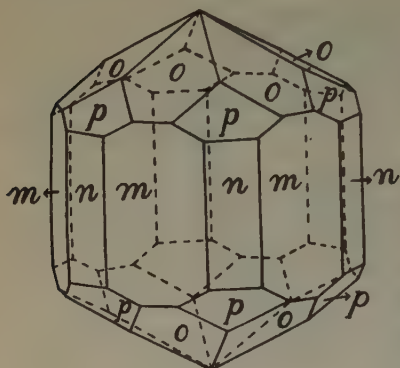


Fig. 3.

Beobachtete Formen: $m \{10\bar{1}0\}$, $n \{11\bar{2}0\}$, $o \{10\bar{1}1\}$, $p \{11\bar{2}1\}$; zum Teil einfache Kombination von vorherrschendem m mit o an beiden Enden, zum Teil flächenreichere Kristalle mit allen angegebenen Formen, in den in der idealisierten Figur (Fig. 3) dargestellten Größenverhältnissen.

alisierter Figur (Fig. 3) dargestellten Größenverhältnissen.

Beobachtet	Berechnet
$m : o = (10\bar{1}0) : (10\bar{1}1) = 59^\circ 42'$	—
$n : p = (11\bar{2}0) : (11\bar{2}1) = 44^\circ 44'$	$44^\circ 39\frac{1}{2}'$
$n : o = (11\bar{2}0) : (10\bar{1}1) = 64^\circ 04'$	$64^\circ 05\frac{1}{2}'$
$m : p = (1010) : (11\bar{2}1) = 52^\circ 03'$	$51^\circ 59'$
$o : o = (10\bar{1}1) : (1\bar{1}01) = 29^\circ 10'$	$29^\circ 14'$
$o : p = (10\bar{1}1) : (11\bar{2}1) = 23^\circ 23'$	$23^\circ 25'$

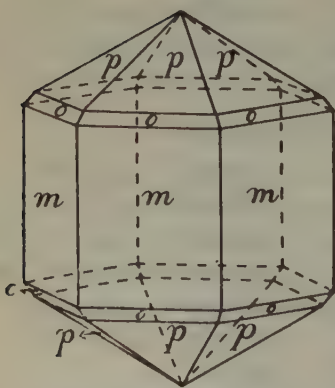


Fig. 4.

Ohne Anzeichen von Hemiedrie, so daß tatsächlich die seltene hexagonale Vollsymmetrie vorliegt.

Ohne deutliche Spaltbarkeit.

Optisch normal, einachsig, negativ.

Europiumbromat, $\text{Eu}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

Eine Lösung von Europiumsulfat wurde mit einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Bariumbromat versetzt und dann filtriert. Das Filtrat wurde ein wenig eingedampft und zur

Kristallisation bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die entstandene Kristallform zeigt Fig. 4.

System: Hexagonal-bipyramidal

$$a : c = 1 : 0,5714.$$

Beobachtete Formen: $m \{10\bar{1}0\}$, $o \{10\bar{1}1\}$ und $p \{20\bar{2}1\}$. Die Pyramiden $\{10\bar{1}1\}$ und $\{20\bar{2}1\}$ sind immer sehr schlecht ausgebildet, wodurch die Genauigkeit der Messungen sehr herabgesetzt wird.

	Beobachtet	Berechnet
$m : p = (10\bar{1}0) : (20\bar{2}1) = 36^\circ 44'$		$37^\circ 09'$
$m : o = (10\bar{1}0) : (10\bar{1}1) = 56^\circ 35'$		—
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) = 31^\circ 42'$		$31^\circ 58'$

Gadoliniumbromat, $Gd(BrO_3)_3 \cdot 9 H_2O$.

Das zur Verfügung stehende $Gd(BrO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ enthielt etwas *Tb* als Verunreinigung. Die Kristalle wurden von Herrn Dr. Deutschbein dargestellt.

System: Hexagonal-bipyramidal

$$a : c = 1 : 0,5690.$$

Beobachtete Formen: $m \{10\bar{1}0\}$, $o \{10\bar{1}1\}$.

	Beobachtet	Berechnet
$m : o = (10\bar{1}0) : (10\bar{1}1) = 56^\circ 41\frac{1}{2}'$		—
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) = 31^\circ 48'$		$31^\circ 52\frac{1}{2}'$

Dysprosiumsulfat, $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$.

(Darsteller: Prof. W. Prandtl.)

Die Kristalle wurden freundlicherweise von Herrn Prof. W. Prandtl zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle gedankt sei.

Die Kristalle sind isomorph mit denen des Europiumsulfats (Fig. 2).

Kristallsystem: Monoklin-prismatisch

$$a : b : c = 3,0088 : 1 : 1,9864$$

$$\beta = 117^\circ 48'.$$

Beobachtete Formen: $\omega \{11\bar{1}\}$, $c \{001\}$, $o \{111\}$, $r \{101\}$, $\tau \{\bar{1}1\bar{1}\}$, $\sigma \{\bar{1}11\}$, $q \{108\}$, $t \{\bar{2}11\}$ und $m \{556\}$.

Es sind sehr viele Vizinalflächen vorhanden.

	Beobachtet	Berechnet
$c : \tau' = (001) : (1\bar{1}1) = 54^\circ 45\frac{1}{2}'$		—
$c : q = (001) : (108) = 3^\circ 54'$		$4^\circ 01'$
$c : r = (001) : (101) = 24^\circ 03\frac{1}{2}'$		$24^\circ 03\frac{1}{2}'$
$c : \omega' = (001) : (\bar{1}\bar{1}1) = 69^\circ 30\frac{1}{2}'$		—
$o : \sigma = (111) : (\bar{1}11) = 34^\circ 58'$		$35^\circ 25\frac{1}{2}'$
$o : t = (111) : (\bar{2}11) = 53^\circ 55'$		$53^\circ 16\frac{1}{2}'$
$o : r = (111) : (101) = 50^\circ 48\frac{1}{2}'$		—
$\tau' m = (111) : (5\bar{5}6) = 2^\circ 46'$		$2^\circ 28\frac{1}{2}'$

Zusammenfassung.

Nicht von allen Seltenen Erden sind bisher die wichtigen Verbindungen kristallographisch untersucht worden. Der Grund liegt darin, daß die Seltenen Erden in genügend reinem Zustand nicht leicht zu bekommen sind. Zwar ist die erste Hälfte dieser Gruppe, d. h. von *Ce* bis *Gd*, mit Ausnahme von *Eu*, ziemlich eingehend untersucht; in der zweiten Hälfte sind jedoch nur einige Mitglieder einigermaßen ausgemessen.

Im folgenden (siehe auch die Tabellen I—III) werden die in dieser Arbeit gefundenen Resultate mit den an anderen Seltenen Erden erhaltenen verglichen.

Sulfate, $X_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ 1).

Die Sulfate aller bis jetzt untersuchten Seltenen Erden kristallisieren monoklin und sind alle isomorph. Ihre Kristallelemente sind in Tabelle I zusammengefaßt. Von *Ce* bis *Eu* nimmt β regelmäßig von $117^\circ 15'$ bis $118^\circ 35'$ zu. In der zweiten Hälfte läßt sich aber keine Gesetzmäßigkeit finden; vielleicht, weil über die Sulfate der meisten Vertreter dieses Teils der Gruppe kristallographisch nichts bekannt ist.

a wächst von Anfang bis Ende der Reihe. Kleine dabei auftretende Unregelmäßigkeiten beeinträchtigen diese allgemeine Gesetzmäßigkeit nicht und sind vielleicht auf irgendwelche Verunreinigungen zurückzuführen. Bei *c* merkt man überhaupt keine Regelmäßigkeit. Auffallend ist nur, daß der erste Wert weitaus am größten ist.

Äthylsulfate, $X(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$.

Die Äthylsulfate aller bis jetzt untersuchten Seltenen Erden kristallisieren hexagonal und sind isomorph.

1) *X* bedeutet die Seltenen Erde.

Kristallographische Elemente der Seltenen-Erde-Salze¹⁾.

Tabelle I: $X_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$.

	Ce	Pr	Nd	Gd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
β	117° 15'	118° 00'	118° 8 $\frac{1}{2}$ '	—	118° 16'	118° 35'	118° 02'	—	117° 48'	—	118° 27'	—	—	—
a	2,9398	2,9863	2,9835	—	3,0030	3,0023	3,0086	—	3,0088	—	3,0120	—	—	—
c	2,0302	1,9995	1,9968	—	2,0022	1,9881	2,0068	—	1,9864	—	2,0043	—	—	—

Tabelle II: $X(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$.

	Ce	Pr	Nd	Gd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
$a:c$	0,5075	0,5058	0,5068	—	0,5072	0,5061	0,5014	—	0,5050	—	0,5053	0,5044	—	—

Tabelle III: $X(BrO_3)_3 \cdot 9 H_2O$.

	Ce	Di	Gd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
$a:c$	—	0,5731	—	—	0,5714	0,5690	—	—	—	—	—	—	—

1) Die Resultate eigener Untersuchungen sind fett gedruckt.

Wie man aus Tabelle II sieht, bleibt das Achsenverhältnis $a : c$ ziemlich konstant. Es treten erst in der 3. und 4. Dezimale kleine Unterschiede auf.

Bromate, $X(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

An Bromaten sind nur die von *Di*, *Eu* und *Gd* untersucht worden. Das Verhältnis $a : c$ ist in Tabelle III zusammengefaßt. Auf Grund von nur 3 angegebenen Werten kann die augenscheinliche regelmäßige Abnahme des Achsenverhältnisses noch nicht als durchgehend angenommen werden.

Über die Reinheit der in vorstehendem Abschnitt mit unseren Präparaten (deren Reinheit siehe S. 385) verglichenen Seltenen Erden liegen nur einige genaue Angaben vor. Es enthielt *Ce*-Sulfat¹⁾ geringe Mengen von *La* und *Di*; *Pr*-Sulfat²⁾ wenig *Nd*, *Gd*-Sulfat³⁾ minimal *Tb*. *Nd*- und *Sm*-Sulfat sind nach Angaben Dufets⁴⁾ sehr rein.

Herrn Prof. Dr. R. Tomaschek danke ich für die Anregung und lebhafte Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H. Steinmetz bin ich für wertvolle Ratschläge, zahlreiche Besprechungen und die Benutzung des Goniometers sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Dozent Dr. O. Deutschbein danke ich für seine Hilfe bei der Herstellung einiger Verbindungen. Der Alexander von Humboldt-Stiftung, die die Durchführung dieser Arbeit finanziell unterstützte, sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im September 1943.

Eingegangen am 23. September 1943.

1) Rammelsberg, Handb. kristallogr.-phys. Chem. Leipzig **1** (1881) 438.

2) Kraus, Z. Kristallogr. **34** (1901) 411.

3) Benedicks, Z. anorg. allg. Chem. **22** (1900) 402.

4) Dufet, Bull. Soc. franç. Minéral. **24** (1901) 378.

Die Bestimmung von Teilchengröße und Gitterverzerrungen in kristallinen Stoffen aus der Breite der Röntgenlinien.

Von Albert Kochendörfer, Stuttgart.

(Aus dem zweiten physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Inhaltsübersicht: A. Einleitung und Aufgabenstellung. B. Theoretische Untersuchungen. 1. Die Definitionen der Linienbreite. 2. Die verschiedenen Linienformen und ihre Breite. 3. Die Berechnung der Reduktionsfunktionen bei einfach kontinuierlichen Überlagerungen. 4. Mehrfach kontinuierliche Überlagerungen. 5. Diskontinuierliche Überlagerungen. C. Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse. 6. Experimentelle Anordnung und Problemstellung. 7. Die Reduktionsfunktion für den Blendeneinfluß. 8. Die allgemeine Reduktionsfunktion. 9. Die Reduktionsfunktion für die $\alpha_1 \alpha_2$ -Überlagerung. D. Zusammenfassung.

I. Die allgemeine Reduktionsfunktion.

A. Einleitung und Aufgabenstellung.

Die Verbreiterung der Röntgenlinien wird in steigendem Maße benutzt, um die Abweichungen des wirklichen vom idealen Gitter zu bestimmen¹⁾. Von den möglichen, nach Größe und Verteilung sehr mannigfaltigen Gitterstörungen wird die Breite der Röntgenlinien durch zwei besondere, aber sehr wichtige Gruppen beeinflußt. Es sind dies die Störungen, welche die kohärenten Gitterbereiche begrenzen, deren Inbegriff als Mosaikstruktur bezeichnet wird, und die periodischen bzw. fast periodischen Gitterverzerrungen²⁾. Da ein kohärenter Bereich im Gitterverband dieselbe Ver-

1) Vgl. R. Brill und M. Renninger, *Ergebn. d. techn. Röntgenkde.* Bd. 6. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft (1938). R. Fricke, *Z. Elektrochem.* **46** (1940) 491. A. Kochendörfer, *Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen.* Berlin, J. Springer (1941). W. G. Burgers, *Rekristallisation, verformter Zustand und Erholung.* Handb. Metallphysik, Bd. 3/2. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft (1941).

2) U. Dehlinger und A. Kochendörfer, *Z. Kristallogr.* **101** (1939) 134; *Z. Metallkunde* **31** (1939) 231. A. Kochendörfer, *Z. Kristallogr.* **101** (1939) 149.

breiterung ergibt wie ein freies Teilchen, so spricht man allgemein von Teilchen und Teilchengröße.

Nun setzt sich aber, wie in Teil II in Einzelheiten geschildert wird, unter den praktischen Versuchsbedingungen die Breite B einer Linie nicht nur aus der Teilchengrößenbreite b_A (A Teilchengröße) und Verzerrungsbreite b_g ($\delta a/a$ Gitterverzerrungen) zusammen, sondern auch noch aus Beiträgen, die von der Blendengröße, Präparatgröße und Form usw. herühren; d. h. auch wenn keine Teilchengrößen- und Verzerrungsverbreiterung vorhanden ist, ist die Breite einer Linie von Null verschieden. Zur Bestimmung der aus b_A und b_g allein resultierenden »physikalischen« Breite b , aus der dann b_A und b_g einzeln berechnet werden können, ist es daher erforderlich, die zusätzliche Verbreiterung aller übrigen Faktoren zu eliminieren. Versuche, die Reduktionsformeln aufzustellen, wurden, nachdem bereits Scherrer¹⁾ das Problem in Angriff genommen hatte, in den letzten 15 Jahren unter verschiedenen Gesichtspunkten durchgeführt²⁾. Zum erstenmal hat dann Verf.³⁾ alle merklich zusätzlich verbreiternden Faktoren und die gleichzeitige Anwesenheit von Teilchengrößen- und Verzerrungsverbreiterung berücksichtigt. Bei der Ableitung der Formeln wurden die Linien als dreieckig angenommen, da man unter dieser Annahme geschlossen auswertbare Formeln erhält. Nun haben aber die Berechnungen von Jones (s. a. O.) ergeben, daß die Linienform einen wesentlichen Einfluß auf die Größe des Reduktionsfaktors besitzt. Da die von Jones aus bestimmten Gründen (s. Teil II) als richtig angesehene Reduktionsfunktion stark von der vom Verf. aufgestellten abweicht, und damit bei gleichen Meßwerten der Linienbreite wesentlich verschiedene Aussagen über den Kristallzustand erhalten werden, so war es dringend erforderlich, die richtige Reduktionsfunktion und das richtige Reduktionsverfahren einwandfrei zu ermitteln. Im vorliegenden Teil I werden die verschiedenen Möglichkeiten theoretisch untersucht und die in Wirklichkeit zutreffende experimentell ermittelt⁴⁾. Im folgenden Teil II werden

1) P. Scherrer, in R. Zaigmondy, Kolloidchemie, Leipzig, O. Spamer (1920).

2) M. v. Laue, Z. Kristallogr. 64 (1926) 115. R. Brill, Z. Kristallogr. 68 (1928) 387. R. Brill und H. Pelzer, Z. Kristallogr. 74 (1930) 147. F. W. Jones, Proc. Roy. Soc., London (A) 166 (1938) 16.

3) Siehe Fußnote 2, S. 393.

4) Bei der Ermittlung der wahren Intensitätsverteilung optischer Spektrallinien treten ähnliche Fragestellungen auf. Ihre Lösung erfolgt grundsätzlich in derselben Weise wie im vorliegenden Fall, ist aber insofern wesentlich komplizierter, als nicht nur ein Kennwert einer Linie (ihre Linienbreite) sondern ihr ganzer Verlauf ermittelt werden muß. Vgl. A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären. Berlin, J. Springer (1938).

die verschiedenen experimentellen Verfahren betrachtet, insbesondere im Hinblick auf ihre Leistungsfähigkeit auf Grund der hier gewonnenen Ergebnisse und an einigen Beispielen die praktische Durchführung der Bestimmung von Teilchengröße und Gitterverzerrungen beschrieben.

B. Theoretische Untersuchungen.

1. Die Definitionen der Linienbreite.

Der Verlauf der vom Schleier aus gemessenen Intensität I einer Röntgenlinie mit der von ihrem Mittelpunkt aus gemessenen Entfernung ξ an der Meßstelle der Intensität (Film oder Eintrittsblende der Ionisationskammer) sei durch die Funktion

$$I = \bar{I}f(\xi) \quad (1)$$

gegeben. \bar{I} ist die Maximalintensität an der Stelle $\xi = 0$ und $f(0) = 1$. $f(\xi)$ strebt mit wachsendem Betrag von ξ dem Wert Null zu. Obwohl die Annäherung praktisch sehr rasch erfolgt, d. h. die Linie bald in den Schleier übergeht, ist der Übergang infolge der Schleierschwankungen so unbestimmt, daß es nicht möglich ist, am Fuß der Linie eine Breite reproduzierbar zu messen. Als Linienbreite wird daher nach der ersten Definition die Breite in halber Höhe festgelegt. Wir bezeichnen sie als Halbwertsbreite B . Sind $\xi_{1/2}^-$ und $\xi_{1/2}^+$ die Lösungen der Gleichung $f(\xi) = 1/2$, so ist also:

$$B = \xi_{1/2}^+ - \xi_{1/2}^-. \quad (2a)$$

Da sich bei der mathematischen Behandlung der Überlagerung mehrerer Linien auf diese Weise keine geschlossen auswertbare Formeln ergeben, so wurde bei diesen Berechnungen die zweite Definition benutzt, nach der die Linienbreite gleich dem Verhältnis der Integralintensität $\int I d\xi$ zur Maximalintensität \bar{I} ist. Wir bezeichnen die so definierte Breite als Integralbreite β . Nach (1) ist also:

$$\beta = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) d\xi. \quad (2b)$$

Gemessen wird stets die Halbwertsbreite einer Linie; die Messung der Integralbreite wäre sehr umständlich und wegen des unbestimmten Auslaufens der Linie in den Schleier ungenau.

Beide Definitionen ergeben im allgemeinen verschiedene Zahlwerte für die Breite einer Linie. Dieser Umstand kann bei der Berechnung der Breite einer Einzellinie aus der Breite der Gesamtlinie, die durch Überlagerung einer anderen Linie mit ersterer entsteht, sehr ins Gewicht fallen, denn bewirkt die Überlagerung z. B. im wesentlichen nur eine Verbreiterung der unteren Flanken, so ergibt sich, wie man unmittelbar erkennt, die In-

Bei den trapezförmigen Linien ist m^* die Breite der Abflachung im Maßstab von ξ^* ; für $m^* = 0$ ergibt sich die dreieckige, für $m^* = \infty$ die rechteckige Linienform. In Fig. 1 sind die vier Linienformen dargestellt.

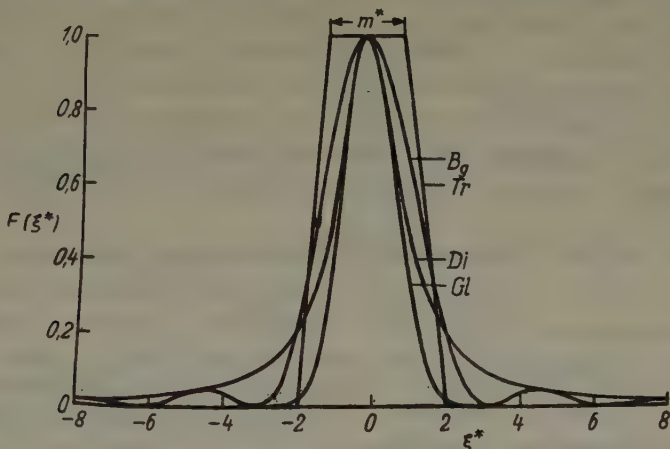


Fig. 1. Die untersuchten Linienformen, berechnet nach (4a—d).

Auf ihre kennzeichnenden Eigenschaften kommen wir weiter unten zu sprechen.

Wir berechnen nun die Halbwertsbreite B^* der Linien im Maßstab von ξ^* . Nach (2a) und (3a) ist wegen der Symmetrie der Linien

$$B^* = 2 \xi_{1/2}^{*+} = 2 \xi_{1/2}^{*-} \quad (5a)$$

wo $\xi_{1/2}^{*+}$ die Lösungen der Gleichung $F(\xi^*) = \frac{1}{2}$ sind. In einfacher Weise ergibt sich:

$$B^* = \begin{matrix} 2,78 & 2\sqrt{\ln 2} & 2,0 & 1 + m^* \\ = 1,665 & & = 1/(1 - \mu_B) & \left(\mu_B = \frac{m}{B}\right) \end{matrix} \quad (5b)$$

Linienform: Bg Gl Di Tr

Die letzte Gleichung, in der m die unmittelbar meßbare Breite der Abflachung im Maßstab von ξ ist, ergibt sich aus der nach (2a), (3a) und (5a) folgenden Beziehung $B^*/B = m^*/m = k$. Das Verhältnis $\mu_B = m/B$ kennzeichnet die besondere Trapezform; für die dreieckige Form ist $\mu_B = 0$, für die rechteckige $\mu_B = 1$. Aus den drei genannten Beziehungen ergibt sich allgemein:

$$B^* = k B; \quad \xi^* = B^* \frac{\xi}{B}. \quad (6a, b)$$

Setzt man ξ^* aus (6b) in (4a—d) ein, so erhält man die Funktion $f(\xi)$ für die verschiedenen Linienformen. Dabei ist B als gegeben anzusehen.

Für die Integralbreite wird mit sinngemäß entsprechenden Bezeichnungen wie bisher:

$$\beta^* = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\xi^*) d\xi^* \quad (7a)$$

Nach (4a—d) wird:

$$\begin{array}{ccccccc} \beta^* = & \pi = 3,14 & \sqrt{\pi} = 1,77 & \pi = 3,14 & \text{wie in (5b).} & (7b) \\ \text{Linienform:} & Bg & Gl & Di & Tr \end{array}$$

An Stelle von (6a, b) ergeben sich die entsprechenden Beziehungen:

$$\beta^* = \kappa \beta; \quad \xi^* = \beta^* \frac{\xi}{\beta}. \quad (8a, b)$$

Setzt man aus letzterer ξ^* in (4a—d) ein, so erhält man die Funktionen $f(\xi)$.

Nach (6b) und (8b) ergeben bei ein und derselben Linie beide Definitionen im allgemeinen verschiedene Werte für die Breite. Mit (5b) und (7b) wird in diesem Falle:

$$\begin{array}{ccccccc} \frac{\beta}{B} = \frac{\beta^*}{B^*} = & 1,13 & 1,065 & 1,57 & 1,0. & (9) \\ \text{Linienform:} & Bg & Gl & Di & Tr \end{array}$$

Die Integralbreite β ist also bei den ersten drei Linienformen stets größer als die Halbwertsbreite B , und zwar wegen des konkaven Verlaufs der Linien an ihren unteren Flanken und der asymptotischen Annäherung an die Abszissenachse. Der Grad dieser Annäherung beeinflusst die Integralintensität und damit die Integralbreite in entscheidender Weise, ist dagegen auf die Halbwertsbreite ganz ohne Einfluß. Bei den trapezförmigen Linien mit ihrem linearen Intensitätsverlauf und ihrem Einmünden in die Abszissenachse bei endlichen Werten der Abszisse stimmen beide Breiten überein, wie unmittelbar ersichtlich ist.

Zu gleichen Werten von B und β gehören umgekehrt entsprechend verschiedene Linien.

3. Die Berechnung der Reduktionsfunktionen bei einfach kontinuierlichen Überlagerungen.

a) Allgemeiner Fall. Wir erläutern diese Überlagerungen an einem Beispiel. Die Linie, welche bei einer Aufnahmeanordnung mit einer von Null verschiedenen Blendengröße D entsteht, können wir uns in der Weise

zustandegekommen denken, daß wir die Linie, welche ein Punkt der Blende ergibt, um die Mittellage um $\pm D/2$ verschieben (dabei ist angenommen, daß sich die Blende auf dem Umfang der Kammer befindet). Wir erhalten so eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Einzellinien gleicher Maximalintensität und gleicher Breite B_{red} (d. h. auf $D = 0$ reduziert) mit konstanter Verteilungsdichte im Bereich $\pm D/2$, die sich zu einer Gesamtlinie mit der Breite B überlagern. Die allgemeinste Überlagerung dieser Art besteht darin, daß die Verteilungsdichte I_g der Einzellinien eine beliebige kontinuierliche Funktion der Ortsvariablen, die wir mit η bezeichnen, ist:

$$I_g = \bar{I}_g v(\eta). \quad (10)$$

\bar{I}_g ist der Maximalwert der Verteilungsdichte, $v(0) = 1$. Wenn die Überlagerung durch eine Verteilungsfunktion gegeben ist, so sprechen wir von einer einfachen kontinuierlichen Überlagerung. In sinngemäß entsprechender Weise wie bisher beschreiben wir eine Einzellinie, die wir als Grundlinie bezeichnen, durch die Funktion

$$I_g = \bar{I}_g g(\xi). \quad (11)$$

Der Verlauf der Intensität I der Gesamtlinie, deren Ortsvariable wir mit x bezeichnen, ergibt sich folgendermaßen: Für einen festen Wert von x ist der Beitrag dI zu I der Grundlinie, die sich an der Stelle η befindet, wegen $d\xi = d\eta$:

$$dI = I_g(\eta) I_g(\xi = \eta - x) d\eta.$$

I als Summe der Beiträge aller Grundlinien ergibt sich daraus nach (10) und (11), wenn wir die Integrationsvariable mit u bezeichnen, durch Integration über $u = \eta$ zu

$$I(x) = \bar{I}_g \bar{I}_g \int_{-\infty}^{+\infty} v(u) g(u - x) du. \quad (12a)$$

Das Maximum \bar{I} von I besteht an der Stelle $x = 0$ und hat den Wert:

$$\bar{I} = \bar{I}_g \bar{I}_g \int_{+\infty}^{-\infty} v(u) g(u) du. \quad (12b)$$

Die Aufgabe besteht nun darin, die Breite B_{red} (bzw. β_{red}) der Grundlinie zu berechnen, wenn die Breite B (β) der Gesamtlinie aus Messungen, die Breite s (σ) der Verteilungsdichte aus der Aufnahmeanordnung und die Form der Linien und der Verteilungsdichte bekannt sind.

Wir betrachten zunächst die Halbwertsbreiten. Da es sich stets um symmetrische Funktionen handelt, so sind, wenn wir unter $x_{1/2}$, $\eta_{1/2}$ und

$\xi_{1/2}$ die positiven Werte der Lösungen der folgenden Gleichungen verstehen, nach (2a) und (10–12b) die Breiten bestimmt durch:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v(u) g(u - x_{1/2}) du = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} v(u) g(u) du; \quad B = 2 x_{1/2}. \quad (13a)$$

$$v(\eta_{1/2}) = \frac{1}{2}; \quad s = 2 \eta_{1/2} \quad g(\xi_{1/2}) = \frac{1}{2}; \quad B_{\text{red}} = 2 \xi_{1/2}. \quad (13b, c)$$

Die Integrale in (13a) enthalten nach (13b, c) s und B_{red} als Parameter. Die Gleichungen ergeben also B als Funktion von s und B_{red} . Wie sich zeigt (s. weiter unten), ist die Abhängigkeit der Größen stets so, daß sich der Reduktionsfaktor $z = B_{\text{red}}/B$ als Funktion der Meßgröße $t = s/B$ angeben läßt. Die allgemeine Lösung lautet also:

$$z = f(t); \quad B_{\text{red}} = z \cdot B \quad (14)$$

$$t = s/B; \quad z = B_{\text{red}}/B. \quad (14a)$$

Es ist im allgemeinen nicht möglich, die Gleichungen geschlossen auszuwerten. Die Integrale können graphisch oder mit Hilfe der Simpsonschen Regel ermittelt, und dann die Gleichung (13a) graphisch gelöst werden. Wir werden im Abschnitt b die Auswertung an einem praktisch wichtigen Beispiel durchführen.

Für die Integralbreiten ist wegen der Symmetrie der Funktionen nach (2b) und (10–12b):

$$\beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v(u_1) g(u_1 - u_2) du_1 du_2}{\int_{-\infty}^{+\infty} v(u) g(u) du} = \frac{2 \int_0^{\infty} v(u) du \cdot 2 \int_0^{\infty} g(u) du}{2 \int_0^{\infty} v(u) g(u) du}. \quad (15a)$$

$$\sigma = 2 \int_0^{\infty} v(u) du; \quad \beta_{\text{red}} = 2 \int_0^{\infty} g(u) du. \quad (15b, c)$$

Durch Einsetzen von (15b, c) in (15a) ergibt sich:

$$\zeta = \frac{\beta_{\text{red}}}{\beta} = \frac{2 \int_0^{\infty} v(u) g(u) du}{\sigma}. \quad (16)$$

Hier läßt sich nun leicht zeigen, daß die allgemeine Lösung von (16) die (14) entsprechende Form

$$\zeta = \varphi(\tau); \quad \beta_{\text{red}} = \zeta \cdot \beta \quad (17)$$

$$\tau = \sigma/\beta; \quad \zeta = \beta_{\text{red}}/\beta \quad (17a)$$

besitzt. Wir führen zu diesem Zweck an Stelle der Funktionen $v(\eta)$ und $g(\xi)$ die entsprechend (3a, b) definierten Funktionen $V(\eta^*)$ und $G(\xi^*)$ ein, wo $\eta^* = \kappa_v \eta$ und $\xi^* = \kappa_g \xi$ ist. Dann wird (16) nach (8a, b) wegen $\eta^* = (\kappa_v/\kappa_g) \cdot (\kappa_g \eta)$:

$$\frac{\beta_{\text{red}}}{\beta} = \frac{2}{\beta_{\text{red}}^* \sigma / \beta_{\text{red}}} \int_0^\infty V \left(\frac{\sigma^* / \beta_{\text{red}}^*}{\sigma / \beta_{\text{red}}} u^* \right) G(u^*) du^*. \quad (18)$$

Da σ^* und β_{red}^* nach (7b) bei gegebenen Linienformen feste Zahlwerte besitzen und nach (4a—d) in den Funktionen V und G die Breiten σ und β_{red} nur dann auftreten, wenn sie in den Variablen explizite enthalten sind, so ist das Integral in (18) eine Funktion von $\sigma/\beta_{\text{red}}$ allein. Setzt man $\sigma/\beta_{\text{red}} = (\sigma/\beta)/(\beta_{\text{red}}/\beta)$, so erhält man durch Auflösen von (18) nach β_{red}/β das Ergebnis (17). In ähnlicher Weise kann man den Nachweis für die Richtigkeit von (14) führen; er ist aus Raumgründen hier weggelassen worden.

b) Rechteckige Verteilung. Wir führen nun die Berechnung der Reduktionsfunktion für die schon in Abschnitt a am Beispiel einer von Null verschiedenen Blendengröße erwähnte, praktisch wichtige Verteilung, die wir als rechteckige Verteilung bezeichnen, durch. Diese Verteilung ist definiert durch:

$$v(\eta) = \begin{cases} 1 & \text{für } |\eta| \leq \frac{s}{2} \\ 0 & \text{,, } |\eta| \geq \frac{s}{2} \end{cases} \quad (19)$$

in diesem Falle ist offenbar $\sigma = s$, also gilt (19) für beide Definitionen der Linienbreite.

Wir benutzen an Stelle der Koordinate ξ für die Grundlinie die Koordinate ξ^* . Nach (3a) und (6a) ist:

$$\xi^* = k_g \xi, \quad k_g = \frac{\beta_{\text{red}}}{B_{\text{red}}}, \quad (20a)$$

wo k_g der zur Form der Grundlinie gehörige Parameter ist. Da die Gesamtlinie und die Verteilungsfunktion im allgemeinen andere Formen besitzen wie die Grundlinie, so ist im allgemeinen auch $k_g \neq k_v \neq k$, also $k_g \eta \neq k_v \eta = \eta^*$ und $k_g x \neq k x = x^*$. Wir bezeichnen daher

$$k_g \eta = \eta_g^*, \quad k_g x = x_g^* \quad (20b)$$

und entsprechend (13a—c)

$$\frac{k_g s}{2} = \eta_g^{*1/2}, \quad \frac{k_g B}{2} = x_g^{*1/2}, \quad (20c)$$

um anzudeuten, daß die Koordinaten η bzw. x mit dem Parameter der Grundlinie multipliziert sind. Damit nehmen nach (19) die Integrale in in (13a) die Werte an:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v(u) g(u - x_{1/2}) du = \frac{1}{k_g} \int_{-\eta_g^{*1/2}}^{+\eta_g^{*1/2}} G(u^* - x_{1/2}^*) du^*$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v(u) g(u) du = \frac{1}{k_g} \int_{-\eta_g^{*1/2}}^{+\eta_g^{*1/2}} G(u^*) du^*$$

Mit Benutzung der Funktion

$$E(y^*) = \frac{\int_0^{y^*} G(u^*) du^*}{\int_0^\infty G(u^*) du^*} \quad (E(\infty) = 1), \quad (21)$$

deren Verlauf in Fig. 2 gezeichnet ist, nimmt somit (13a) wegen der Symmetrie der Funktionen die Form an:

$$E(x_{1/2}^* + \eta_g^{*1/2}) - E(x_{1/2}^* - \eta_g^{*1/2}) = E(\eta_g^{*1/2}). \quad (22)$$

Diese Gleichung muß im allgemeinen graphisch gelöst werden in der Weise, daß man zu einem vorgegebenen Wert von $\eta_g^{*1/2}$ zwei Werte η_g^{*+} und η_g^{*-} mit der Differenz $2\eta_g^{*1/2}$ sucht, für welche die Differenz der Funktionswerte gleich $E(\eta_g^{*1/2})$ ist:

$$\eta_g^{*+} - \eta_g^{*-} = 2\eta_g^{*1/2}, \quad (23a)$$

$$E(\eta_g^{*+}) - E(\eta_g^{*-}) = E(\eta_g^{*1/2}). \quad (23b)$$

Hat man diese Werte gefunden, was praktisch sehr rasch geschieht, so erhält man nach (20a—c) folgende Parameterdarstellung der Lösung:

$$t = \frac{s}{B} = \frac{\eta_g^{*+} - \eta_g^{*-}}{\eta_g^{*+} + \eta_g^{*-}}, \quad z = \frac{B_{\text{red}}}{B} = \frac{B_{\text{red}}^*}{\eta_g^{*+} + \eta_g^{*-}}. \quad (24)$$

Der von der Breite unabhängige Wert von B_{red}^* ist für jede Linienform aus (5b) zu entnehmen. Eine anschauliche Vorstellung des Lösungsverfahrens erhält man folgendermaßen (Fig. 2): Man denke sich ein rechtwinkliges Dreieck mit den Katheten $2\eta_g^{*1/2}$ und $E(\eta_g^{*1/2})$ konstruiert. Verschiebt man dieses Dreieck solange längs der Kurve $E = E(\eta_g^*)$, wobei die Hypotenuse die Kurvensekante bildet, bis die erste Kathete parallel zur Abszisse, die zweite parallel zur Ordinate ist, so bestimmen die Endpunkte der ersten Kathete gerade η_g^{*-} und η_g^{*+} .

Wir wenden nun die erhaltenen Beziehungen auf die Formen (4a—d) der Grundlinie an. Nach (21) wird, im ersten Falle nach Ausführung einer partiellen Integration:

Grundlinienform¹⁾:

$$= \left\{ \frac{2}{\pi} \left(Si(2y^*) - \frac{\sin^2 y^*}{y^*} \right) \right. \quad Bg \quad (25a)$$

$$= \Phi(y^*) \quad Gl \quad (25b)$$

$$E(y^*) = \left\{ \frac{2}{\pi} \arctg y^* \quad Di \quad (25c)$$

$$= \left\{ \begin{array}{ll} \frac{2y^*}{1+m^*} & \text{für } 0 \leq y^* \leq \frac{m^*}{2} \\ \frac{2y^* - (y^* - m^*/2)^2}{1+m^*} & \text{,, } \frac{m^*}{2} \leq y^* \leq 1 + \frac{m^*}{2} \\ 1 & \text{,, } 1 + \frac{m^*}{2} \leq y^* \leq \infty \end{array} \right. \quad Tr. \quad (25d)$$

Dabei ist $Si(y^*)$ der Integralsinus, $\Phi(y^*)$ das Gaußsche Fehlerintegral. Die Werte dieser Funktionen sind z. B. aus Jahnke-Emde²⁾ zu ent-

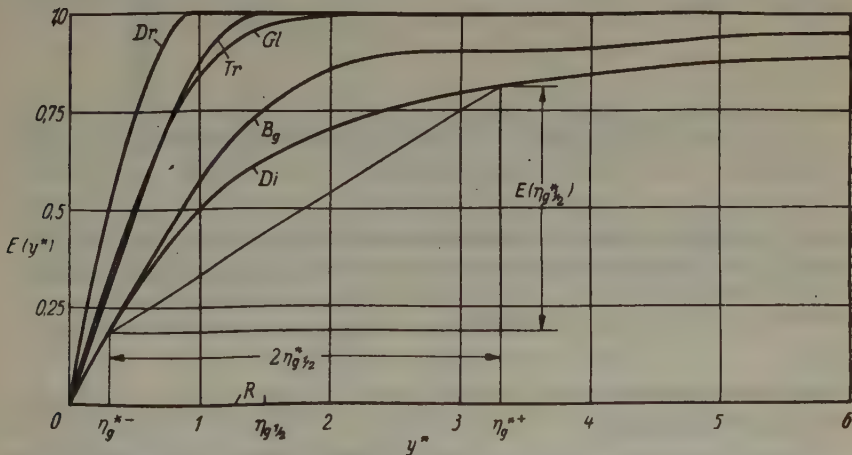


Fig. 2. Verlauf von $E(y^*)$ mit y^* für die Linienformen (4a—d) berechnet nach (25a—d). Von den trapezförmigen Linien sind die Kurven für $m^* = 0$ (Dr), $= 1$ (Tr) und $= \infty$ (R) gezeichnet. Das eingezeichnete Dreieck veranschaulicht das Lösungsverfahren von Gleichung (22).

1) Siehe Fußnote 5 auf Seite 396.

2) E. Jahnke und E. Emde, Funktionentafeln, Leipzig und Berlin, B. G. Teubner (1933).

nehmen. Der Verlauf von $E(y^*)$ mit y^* für die Kurvenformen (4a—d) ist in Fig. 2 gezeichnet, bei der Trapezform für die Fälle $m^* = 0, 1$ und ∞ , also nach (5b) $\mu_B = 0, 1/2$ und 1 , d. h. für die dreieckige, eine eigentlich trapezförmige und die rechteckige Linienform. Die Besonderheiten der

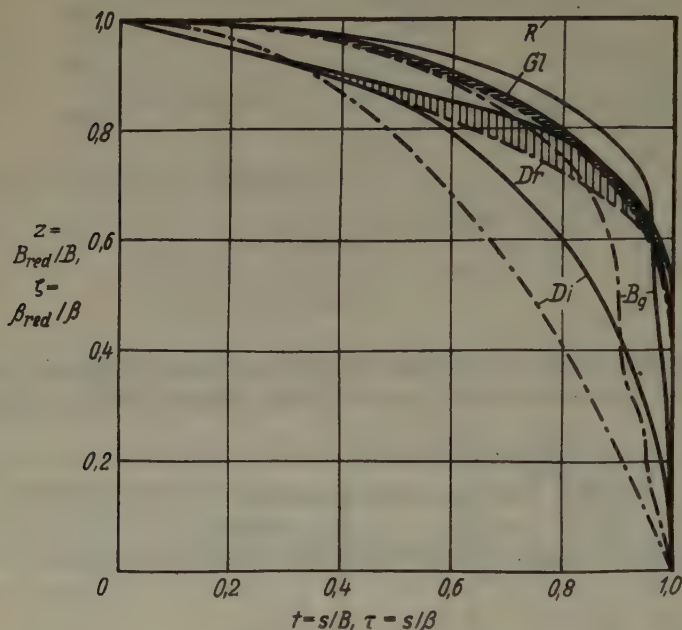


Fig. 3. Reduktionskurven der Grundlinienformen (4a—d) bei rechteckiger Verteilung für die Halbwertsbreite (ausgezogen) und die Integralbreite (strichpunktiert) berechnet nach (24) und (30). Die Zwischengebiete der Halbwerts- und Integralbreitenkurven der glockenkurvenförmigen und dreieckigen Linien sind schraffiert.

Linienformen spiegeln sich im Verlauf dieser Integralkurven in leicht ersichtlicher Weise wieder.

Die damit in der beschriebenen Weise nach (24) erhaltenen Reduktionskurven $z = f(t)$ sind in Fig. 3 ausgezogen gezeichnet. Auch bei ihnen treten die Besonderheiten der Linienformen in kennzeichnender Weise in Erscheinung. Diese Verhältnisse sind an Hand des in Fig. 2 dargestellten Lösungsverfahrens anschaulich so unmittelbar verständlich, daß auf die Wiedergabe von Einzelheiten¹⁾ hier verzichtet werden kann. Für die drei-

1) Vgl. A. Kochendörfer, Physik. Z. **43** (1942) 313.

eckigen Linien lassen sich die Beziehungen (23a, b) und (24) geschlossen auswerten. Das Ergebnis lautet:

$$z \begin{cases} = 1 - \frac{1}{4}t & \text{für } 0 \leq t \leq \frac{2}{3} \\ = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{2t(1-t)} \right) & \text{,, } \frac{2}{3} \leq t < 1 \\ \leq \frac{1}{2} & \text{,, } t = 1 \end{cases} \quad \begin{matrix} (26a) \\ (26b) \\ (26c) \end{matrix}$$

für die Grundlinienform Dr .

Die Kurve ist also im ersten Teil eine Gerade mit der Neigung $-1/4$, setzt sich dann als Teil der Ellipse mit den Achsen 1 und $\sqrt{2}/2$ und dem Mittelpunkt $(1/2, 1/2)$ fort und fällt für $z \leq 1/2$ mit der Ordinatenachsenparallelen $t = 1$ zusammen. Die Beziehungen für $m^* \neq 0$ sind so umständlich, daß sie hier nicht wiedergegeben werden können. In der einfacheren Form $z = h(s/B_{\text{red}})$ sind sie zum Teil bereits früher¹⁾ angegeben worden. Wir entnehmen aus diesen Ergebnissen folgenden, für die weiteren Untersuchungen ausreichenden Überblick. Unmittelbar ersichtlich ist:

$$z = 1 \quad \text{für} \quad t \leq \frac{m^*}{1+m^*} = \mu_B; \quad (27a)$$

$t = m^*/(1+m^*)$ entspricht dabei die obere Grenze $y^* = m^*/2$ des ersten Gültigkeitsbereichs in (25d). Von da an verlassen die Kurven, mit Ausnahme von $m^* = 0$, die Abszissenachsenparallele $z = 1$ tangential²⁾, nehmen einen der Kurve für dreieckige Linien ähnlichen Verlauf und münden bei $z = (1+m^*)/(2+m^*)$ tangential in die Ordinatenachsenparallele $t = 1$ ein (mit Ausnahme der Kurve für rechteckige Linien $m^* = \infty$ bzw. $\mu_B = 1$). Es ist also

$$z \leq \frac{1+m^*}{2+m^*} = \frac{1}{2-\mu_B} \quad \text{für} \quad t = 1. \quad (27b)$$

Der größte dieser Werte von z entspricht der unteren Grenze $y^* = 1 + m^*/2$ des dritten Gültigkeitsbereichs in (25d).

Allgemein gilt, wenn $E(y^*) = 1$ ist, für $y^* \geq \bar{\eta}_{g^{1/2}}^*$, nach (23a, b) $\eta_g^{*+} = 2\bar{\eta}_{g^{1/2}}^*$ und $\eta_g^{*-} = 0$, also nach (24):

$$z \leq \frac{B_{\text{red}}^*}{2\bar{\eta}_{g^{1/2}}^*} \quad \text{für} \quad t = 1. \quad (28)$$

1) A. Kochendörfer, a. a. O.

2) Die Anfangsneigung der Kurven nimmt also für $m^* = \mu_B = 0$ unstetig einen von Null verschiedenen Wert an.

Diese Bedingung ist für Glockenkurven nach Fig. 2 praktisch bei $y^* = \bar{\eta}_{g^{1/2}}^* = 2,5$ erfüllt, also ist nach (5b) und (28):

$$z \leq 0,333 \quad \text{für } t \approx 1 \quad \text{für die Grundlinienform Gl. (28a)}$$

Die Mehrdeutigkeit von z bei $t = 1$ ist für die trapez- und glockenkurvenförmigen Grundlinien kennzeichnend und eine Folge davon, daß sie die Abszissenachse bei einem endlichen Wert der Abszisse erreichen bzw. praktisch erreichen (vgl. Fig. 1).

Wir berechnen nun die Reduktionskurven für die Integralbreite. Mit den (20a, c) entsprechenden Bezeichnungen

$$\xi^* = \kappa_g \xi = \frac{\beta_{\text{red}}^*}{\beta_{\text{red}}} \xi; \quad \eta_{g^{1/2}}^* = \frac{\kappa_g \sigma}{2} = \frac{\beta_{\text{red}}^*}{2} \frac{\sigma}{\beta_{\text{red}}} \quad (29a, b)$$

wird nach (16) und (19) wegen $\sigma = s$:

$$\frac{\beta_{\text{red}}}{\beta} = \frac{2 \beta_{\text{red}} \int_0^{\eta_{g^{1/2}}^*} G(u^*) du^*}{s \beta_{\text{red}}^*}.$$

Nach (7a), (21) und (29b) ergibt sich daraus die Parameterdarstellung der Lösung:

$$\tau = \frac{s}{\beta} = E(\eta_{g^{1/2}}^*), \quad \zeta = \frac{\beta_{\text{red}}}{\beta} = \frac{\beta_{\text{red}}^* E(\eta_{g^{1/2}}^*)}{2 \eta_{g^{1/2}}^*}. \quad (30)$$

Die nach (30) berechneten Reduktionskurven sind in Fig. 3 strichpunktiert gezeichnet. Ihre allgemeinen Eigenschaften bei den verschiedenen Linienformen sind dieselben wie bei der Halbwertsbreite, wie man aus (30) an Hand von Fig. 2 unmittelbar ablesen kann. Die Beziehungen (27a, b) für die Trapezkurven bleiben nach (7b) bestehen, die Beziehungen (28) und (28a) gehen über in:

$$\zeta \leq \frac{\beta_{\text{red}}^*}{2 \eta_{g^{1/2}}^*} \quad \text{für } \tau = 1, \quad (31)$$

$$\zeta \leq 0,354 \quad \text{für } \tau \approx 1 \quad \text{für die Grundlinienform Gl}^1). \quad (31a)$$

Für die dreieckigen Linien ($m^* = 0$) ergibt sich nach (7b) und (25d):

$$\left\{ \begin{array}{l} \zeta = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 - \tau}) \quad \text{für } \tau < 1 \\ \zeta \leq \frac{1}{2} \quad \text{,, } \tau = 1 \end{array} \right. \quad \text{für die Grundlinienform Dr.} \quad (32a)$$

$$\text{,, } \tau = 1 \quad (32b)$$

1) Nach (28a) und (31a) könnte man zunächst vermuten, die Reduktionskurve für die Integralbreite würde bei $\tau \approx 1$ oberhalb der Kurve für die Halbwertsbreite verlaufen. Das ist jedoch nicht der Fall. Für gleiche ζ liegt τ bei der zweiten Kurve näher bei 1 als bei der ersten.

Diese Beziehung wurde bereits früher vom Verf.¹⁾ abgeleitet und bei der Auswertung seiner Meßergebnisse benutzt. Die Kurve ist für $\tau < 1$ ein Teil der Parabel mit dem Scheitelpunkt $(1, 1/2)$ und dem Parameter $-1/8$ und stimmt für $\zeta \leq 1/2$ mit der Ordinatenachsenparallelen $\tau = 1$ überein. Sie besitzt dieselbe Anfangsneigung $-1/4$ wie die Kurve für die Halbwertsbreite dreieckiger Linien.

Auf die praktische Bedeutung der Unterschiede der Reduktionskurven für die verschiedenen Linienformen kommen wir in Teil II zu sprechen.

c) Die Verteilung $1/(1 + \eta^{*2})^2$. Jones (a. a. O.) hat die Reduktionsfunktionen für die Integralbreite bei der von ihm für wahrscheinlich gehaltenen (s. Teil II) Verteilung

$$V(\eta^*) = \frac{1}{(1 + \eta^{*2})^2} \quad (33)$$

berechnet²⁾. Die Verteilungskurve ist in ihrem oberen Teil nahezu dreieckig³⁾, stellt also gegenüber dem Grenzfall der rechteckigen Verteilung, bei welchem alle von Null verschiedenen Verschiebungen einer Grundlinie gleich häufig auftreten, den anderen Grenzfall dar, bei dem die Häufigkeit mit der Verschiebung rasch und nahezu linear abfällt. In entsprechender Weise wie bisher (vgl. (5a, b) und (7a, b)) ergibt sich:

$$s^* = 2 \sqrt{\sqrt{2} - 1} = 1,28_6; \quad \sigma^* = \frac{\pi}{2} = 1,57. \quad (33a, b)$$

Die mit Hilfe der Simpsonschen Regel von Jones berechneten Reduktionskurven für glocken- und dispersionkurvenförmige Grundlinien sind in Fig. 4 ausgezogen gezeichnet. Diejenige für die Beugungskurvenform der Grundlinie fällt mit ersterer praktisch zusammen, die bei rechteckiger Verteilung in der Umgebung von $\tau = 1$ vorhandenen Unterschiede für beide Linienformen (vgl. Fig. 3) fallen also weg. Durch Vergleich mit den gestrichelt eingezeichneten Reduktionskurven bei rechteckiger Verteilung ersieht man, daß die Grundzüge der Kurven bei beiden Verteilungen dieselben sind.

1) Siehe Fußnote 2 auf Seite 393.

2) Der Ansatz von Jones für die Verteilungsdichte ist grundsätzlich unvollständig, da er keinen frei verfügbaren Parameter für die Breite der Verteilung enthält. σ ist also mit einem festen Wert eingesetzt und eine Veränderlichkeit von σ/β und β_{red}/β ergibt sich nur auf Grund einer Veränderlichkeit von β_{red} . Die so von Jones erhaltenen Reduktionskurven sind nur deshalb allgemeingültig, weil, wie wir in Abschnitt a gezeigt haben, β_{red}/β nur von σ/β , aber nicht von σ einzeln abhängt.

3) Wir werden in Teil II sehen, daß diese Verteilung unter bestimmten Verhältnissen der Wirklichkeit näher kommt als die genau dreieckige Verteilung.

Zur Vervollständigung des Bildes wurden noch die Reduktionsfunktionen für die Halbwerts- und Integralbreite trapezförmiger Grundlinien berech-

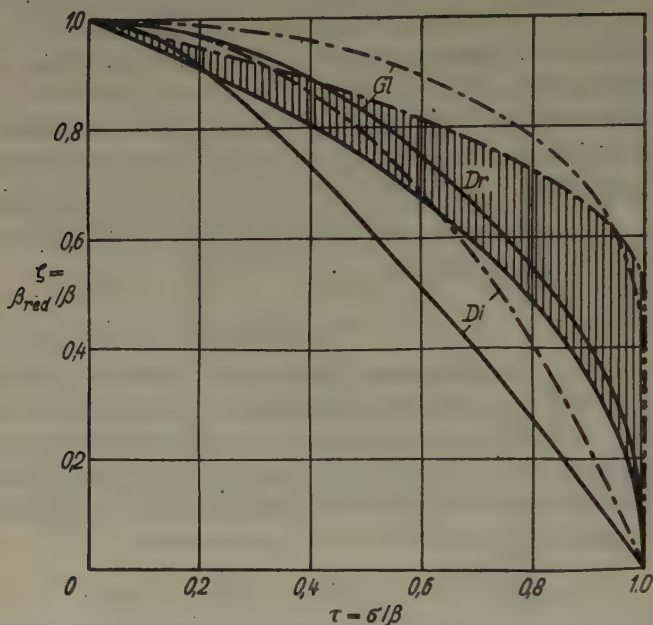


Fig. 4. Reduktionskurven für die Integralbreite der Grundlinienformen (4b—d) bei der Verteilung (33) (ausgezogen) nach Jones (*Gl* und *Di*) und (38) bzw. (38a) (*Dr*) und bei rechteckiger Verteilung (strichpunktiert) aus Fig. 3. Das Zwischengebiet der Kurven für dreieckige Grundlinien ist schraffiert.

net. Nach Ausführung der von (16) auf (18) führenden Koordinatentransformation wird mit $G(u^* - x_{g^{1/2}}^*)$ nach (4d) die linke Seite von (13a):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v(u) g(u - x_{1/2}) du = \frac{1}{2a^2 k_g} \left[H\left(a\left(x_{g^{1/2}}^* + 1 + \frac{m^*}{2}\right)\right) \right. \quad (34)$$

$$\left. - H\left(a\left(x_{g^{1/2}}^* + \frac{m^*}{2}\right)\right) + H\left(a\left(x_{g^{1/2}}^* - 1 - \frac{m^*}{2}\right)\right) - H\left(a\left(x_{g^{1/2}}^* - \frac{m^*}{2}\right)\right) \right]$$

mit

$$a = \frac{k_g}{k_g} = \frac{\sigma^*/\beta}{B_{\text{red}}^*/B_{\text{red}}}, \quad x_{g^{1/2}}^* = k_g x_{1/2} \quad (34a)$$

und

$$H(y^*) = y^* \operatorname{rectg} y^*. \quad (34b)$$

Daraus erhält man unmittelbar die besondere Form der Bedingungs-
gleichung (13a), welche für den speziell interessierenden Fall einer drei-
eckigen Grundlinie ($m^* = 0$) die Form annimmt:

$$H(x_{g^{1/2}}^* + a) + H(x_{g^{1/2}}^* - a) - 2H(x_{g^{1/2}}^*) = H(a) \quad (35)$$

mit

$$x_{g^{1/2}}^* = a x_{g^{1/2}}^* = k_g x_{1/2} = \frac{s^*}{2s/B}. \quad (35a)$$

Die Kurve $w = H(y^*)$ fällt für $|y^*| \geq 2,5$ praktisch mit den Geraden
 $w = \frac{\pi}{2}|y^*| - 1$ zusammen, für $|y^*| \leq 1$ ist sie ein Teil der Parabel
 $w = y^{*2}$. Ermittelt man durch Probieren zu jedem vorgegebenen Wert
von a den Wert von $x_{g^{1/2}}^*$, welcher der Beziehung (35) genügt, so erhält man
nach (13a), (34a) und (35a), sowie (5b) und (33a) die Parameterdarstel-
lung der Lösung:

$$t = \frac{s}{B} = \frac{s^*}{2x_{g^{1/2}}^*} = \frac{0,643}{x_{g^{1/2}}^*}, \quad z = \frac{B_{\text{red}}}{B} = \frac{a}{2x_{g^{1/2}}^*}. \quad (36)$$

Für $\alpha \geq 2,5$ läßt sich die oben angegebene Näherung für $H(y^*)$ anwenden.
Man erhält dann folgende geschlossene Form der Lösung:

$$z \approx 1 - \frac{2}{\pi s^*} t = 1 - 0,495 t \quad \text{für} \quad t \leq 0,5. \quad (36a)$$

Ehe wir auf den Kurvenverlauf näher eingehen, berechnen wir die Re-
duktionskurve für die Integralbreite. Nach (16), (34) (mit $x_{g^{1/2}}^* = 0$) und
(34b) wird:

$$\frac{\beta_{\text{red}}}{\beta} = \frac{2}{\pi} \left[\left(1 + \frac{m^*}{2}\right) \arctg\left(\alpha_0 \frac{1 + m^*/2}{1 + m^*}\right) - \frac{m^*}{2} \arctg\left(\alpha_0 \frac{m^*/2}{1 + m^*}\right) \right] \quad (37)$$

mit

$$\alpha_0 = \frac{\pi}{2\sigma/\beta_{\text{red}}} \quad (37a)$$

α_0 ist der Wert von $\alpha = \kappa_v/\kappa_g$ für $m^* = 0$. Für dreieckige Grundlinien er-
gibt sich hieraus:

$$\tau = \frac{\sigma}{\beta} = \frac{\arctg \alpha_0}{\alpha_0}; \quad \zeta = \frac{\beta_{\text{red}}}{\beta} = \frac{2}{\pi} \arctg \alpha_0. \quad (38)$$

Die durch (38) bestimmte Kurve ist bis auf belanglose Abweichungen mit
der Parabel

$$\zeta = \sqrt{1 - \tau} \quad (38a)$$

identisch. Sie ist ebenfalls in Fig. 4 ausgezogen gezeichnet, die zugehörige
Kurve für die rechteckige Verteilung gestrichelt und das Zwischengebiet

zwischen beiden schraffiert. Die Kurve für die Halbwertsbreite fällt nahezu mit ihr zusammen und ist daher in Fig. 4 nicht besonders gezeichnet worden. Aus (36a) ersieht man, daß der Anfangsverlauf der Kurve für die Integralbreite daher weitgehend linear ist und ihre Neigung ungefähr doppelt so groß ist, wie die der Kurve bei rechteckiger Verteilung (vgl. (26a) und (32a)). Diese beiden Kurven werden sich praktisch als besonders wichtig erweisen (s. Teil II). Auf die gesamte Kurvenmannigfaltigkeit für alle Trapezformen der Grundlinie kommen wir in Abschnitt d zu sprechen.

d) Der Einfluß der Form der Verteilung auf den Verlauf der Reduktionskurven. Neben den bisher betrachteten Grenzfällen der rechteckigen und (nahezu) dreieckigen Verteilung können praktisch noch verschiedene andere Formen auftreten. Da die Einzelberechnung der Reduktionskurven für alle möglichen Verteilungsformen einen erheblichen Aufwand erfordern würde, so wird man versuchen, den Einfluß der Verteilungsform allgemein zu erfassen. Da aber die besonderen Eigenschaften der Verteilungslinien alle in ähnlicher Weise wirksam sind wie die der Grundlinien, so ist ersichtlich, daß man sich mit bestimmten Näherungen begnügen muß, wenn man zu einfachen und übersichtlichen Formeln gelangen will. Es zeigt sich aber (s. Teil II), daß gerade in den Fällen, in denen weniger einfache Verteilungen als sie bisher betrachtet wurden, auftreten können, die möglichen Fehler viel mehr durch die bestehende Unsicherheit über die wirklich vorliegende Verteilung als durch die Ungenauigkeit der Rechenergebnisse für die in Betracht kommenden Verteilungen bestimmt werden. Es entspricht daher ganz der heutigen Lage auf dem Gebiet, wenn man zugunsten der Einfachheit eine gewisse Ungenauigkeit in Kauf nimmt. Im folgenden wird ein Verfahren beschrieben, das gute Übersichtlichkeit mit ausreichender Genauigkeit vereint. Wir beschränken uns dabei auf die Integralbreite, da bei ihr die mathematischen Zusammenhänge einfacher sind als bei der Halbwertsbreite und, wie schon erwähnt wurde, ihre Reduktionskurven bei dreieckigen Grundlinien praktisch besonders wichtig sind. Bei der Halbwertsbreite liegen die Verhältnisse ganz ähnlich.

Zunächst zeigt (15a—c), daß sich unabhängig davon, welche der beiden durch die Funktionen g und v bestimmten Linien als Grundlinie oder Verteilungslinie aufgefaßt wird, dieselbe Gesamtbreite β ergibt. Die Reduktionsfunktion geht also bei Vertauschung der Rollen von β_{red} und σ in die Umkehrfunktion der ursprünglichen Funktion über, wie man auch aus (18) erkennt¹⁾. In den bisherigen Abbildungen brauchen wir also nur Abszissen- und Ordinatenachse miteinander zu vertauschen oder die Kurven an der Geraden $\beta_{\text{red}}/\beta = \sigma'/\beta$, d. h. $\beta_{\text{red}} = \sigma$ zu spiegeln, um die

Reduktionskurven bei Vertauschung von Grundlinie und Verteilungslinie gegenüber ihrer bisherigen Bedeutung zu erhalten. Formelmäßig können wir damit alle trapezförmigen Verteilungen für rechteckige und nahezu dreieckige Grundlinien der Form $1/(1 + \xi^{*2})^2$ unmittelbar erfassen. Nach (30) wird mit $E(y^*)$ aus (25d)^{2,3)}:

$$\frac{s}{\beta} = \frac{(1 + m_s^*) E(y^*)}{2 y^*}, \frac{\beta_{\text{red}}}{\beta} = E(y^*) \quad \text{für die Grundlinienform } R \quad (39)$$

und nach (37) und (37a):

$$\frac{s}{\beta} = \frac{2}{\pi} \left[\left(1 + \frac{m_s^*}{2} \right) \arctg \left(\alpha_0 \frac{1 + \frac{1}{2} m_s^*}{1 + m_s^*} \right) - \frac{m_s^*}{2} \arctg \left(\alpha_0 \frac{\frac{1}{2} m_s^*}{1 + m_s^*} \right) \right] \quad (40)$$

für die Grundlinienform $\frac{1}{(1 + \xi^{*2})^2}$

mit
$$\alpha_0 = \frac{\pi}{2} \frac{s}{\beta_{\text{red}}}$$

Durch Grenzübergang $m^* \rightarrow \infty$ ergibt sich aus (40) für die rechteckige Verteilung:

$$\frac{s}{\beta} = \frac{2}{\pi} \left(\arctg \frac{\alpha_0}{2} + \frac{\frac{1}{2} \alpha_0}{1 + (\frac{1}{2} \alpha_0)^2} \right); \frac{\beta_{\text{red}}}{\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\arctg \frac{1}{2} \alpha_0}{\frac{1}{2} \alpha_0} + \frac{1}{1 + (\frac{1}{2} \alpha_0)^2} \right) \quad (40a)$$

Die Kurven (40) sind für $m_s^* = 0, 1/3, 1, 4$ und ∞ (nach (40a)), d. h. $\mu_s = m_s/s = 0, 1/4, 1/2, 4/5$ und 1 in Fig. 5 gezeichnet. Wir kommen nach einigen weiteren allgemeinen Bemerkungen auf sie zurück.

Die bei fester Grundlinie den Verlauf der Reduktionskurven bestimmenden Eigenschaften der Verteilungslinien können wir näherungsweise durch zwei Größen kennzeichnen, den Grad der Abflachung am Kopf der Linie im Verhältnis zu ihrer Breite und den Grad der Annäherung an die Abszisse. Erstere legen wir zahlenmäßig als das Verhältnis $\mu_s = m_s/s = m_s^*/(1 + m_s^*)$ der trapezförmigen Linie fest, welche dieselbe Neigung besitzt wie die betrachtete Linie in halber Höhe, letztere durch den größten Exponenten ν von $1/\eta$ bzw. $1/\eta^*$ der Funktion, durch welche die Linie bei großen η bzw. η^* angenähert werden kann⁴⁾. Für Linien, welche bei endlichen Werten von η in die Abszissenachse einmünden oder

1) Für die Halbwertsbreite trifft das nur näherungsweise zu.

2) Für trapezförmige Linien ist $\sigma = s$; wir benutzen wie früher die Bezeichnung s . Die Breite m^* der Abflachung kennzeichnen wir für Verteilungslinien zur Unterscheidung von der von Grundlinien durch den Index s . In (25d) ist dann m^* durch m_s^* zu ersetzen.

3) Da der Parameter $\eta_{\sigma^{1/2}}$ jetzt eine andere Bedeutung erhält als in (30), die nicht weiter interessiert, so benutzen wir den allgemeinen Parameter y^* .

4) Von Linien mit wellenförmiger Annäherung an die Abszisse sehen wir ab.

so rasch wie die Glockenkurve, ist $\nu = \infty$, für letztere außerdem $\mu_s = 0,28^1$. Für die im letzten Abschnitt betrachtete Verteilung $1/(1 + \eta^{*2})^2$ ist $\nu = 4$

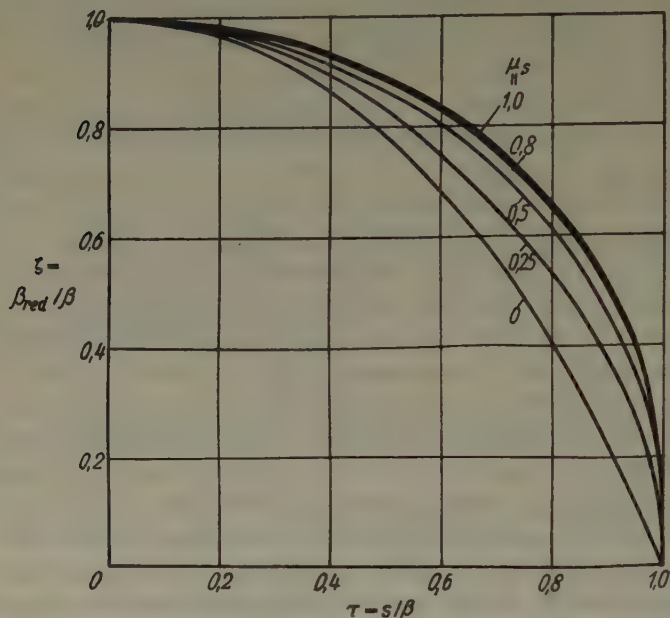


Fig. 5. Reduktionskurven für die Integralbreite der Grundlinienform $1/(1 + \xi^{*2})^2$ bei den durch die angegebenen Werte von $\mu_s = m_s/s$ gekennzeichneten trapezförmigen Verteilungen.

und μ_s nicht sehr von Null verschieden (nahezu dreieckig). Schließlich betrachten wir noch die (im Maßstab η) elliptische Verteilung:

$$v(y^*) \begin{cases} = \sqrt{1 - \eta^{*2}} & \text{für } |\eta^*| \leq 1 \\ = 0 & \text{„ } |\eta^*| \geq 1 \end{cases} \quad (41a)$$

$$(41b)$$

Nach (7a) und (8b) wird (41a):

$$v(\eta) = \sqrt{1 - \left(\frac{\eta}{\frac{1}{2}D}\right)^2} \quad \text{für } |y| \leq \frac{D}{2} = \frac{2\sigma}{\alpha}. \quad (42)$$

Dabei ist D die Fußbreite der Verteilung. Eine einfache Rechnung ergibt:

$$\mu_s = \frac{2}{3}. \quad (42a)$$

Wir bezeichnen die Gesamtheit der Verteilungen, welche durch lineare Abszissentransformationen ineinander übergeführt werden können, als

1) A. Kochendörfer, siehe Fußnote 1 auf Seite 404.

Zur allgemeinen Anwendung geben wir ihr eine andere Form. Aus (44a) folgt mit den Bezeichnungen $\zeta^1(\bar{\zeta}^1)$ und $\zeta^0(\bar{\zeta}^0)$ für die Werte von $\zeta(\bar{\zeta})$ für $\mu_s = 1$ bzw. $\mu_s = 0^1$:

$$\frac{\Delta \zeta}{\Delta \zeta^1} = \frac{\zeta^1 - \zeta}{\zeta^1 - \zeta^0} = \frac{\bar{\zeta}^1 - \bar{\zeta}}{\bar{\zeta}^1 - \bar{\zeta}^0} = \frac{\Delta \bar{\zeta}}{\Delta \bar{\zeta}^0} = \gamma \quad (45a)$$

oder

$$\Delta \zeta = \gamma \cdot \Delta \zeta^0. \quad (45b)$$

(45b) besagt, daß der Zwischenraum zwischen den Kurven $\mu_s = 1$ und $\mu_s = 0$ durch jede Kurve für alle Werte der Abszisse τ im gleichen Verhältnis $\gamma = \gamma(\mu_s)$ unterteilt wird. (44a) kann damit in der Form

$$\zeta = \zeta^1 - \gamma \cdot \Delta \zeta^0 \quad (46)$$

geschrieben werden. Unsere Aufgabe besteht nun darin, an Hand der durchgerechneten Beispiele zu untersuchen, ob die Beziehung (46) für beliebige Gruppen genau bzw. mit hinreichender Näherung erfüllt ist und bejahendenfalls die Funktion $\gamma = \gamma(\mu_s)$ zu berechnen.

Zunächst erkennt man aus Fig. 5 unmittelbar, daß in diesem Fall γ mit τ veränderlich ist, also (46) streng nicht allgemein gültig ist. Die Veränderlichkeit hat ihren Grund in Hauptsache darin, daß die Neigung, mit welcher die Kurven in die Ordinatenachsenparallele $\tau = 1$ einmünden, für $\mu_s = 0$ von dem Wert Null der übrigen Kurven unstetig auf einen von Null verschiedenen Wert (0,4) übergeht, oder mit anderen Worten, daß der Charakter der Kurve $\mu_s = 0$ von dem der anderen verschieden ist. Das trifft auch für den Fall einer rechteckigen Grundlinie zu (vgl. Abschnitt b). Mit ausreichender Genauigkeit (s. weiter unten) können wir aber in diesen Fällen die Lage einer Reduktionskurve durch den Mittelwert von γ über alle τ (für den wir die Bezeichnung γ beibehalten) beschreiben, d. h. durch das Verhältnis der von der betrachteten Kurve und der oberen Grenzkurve ($\mu_s = 1$) eingeschlossenen Fläche Q zu der von den Grenzkurven eingeschlossenen Gesamtfläche Q^{01} . Es ist also:

$$\gamma = Q/Q^{01}. \quad (45c)$$

Nach dieser Beziehung ergeben sich durch Ausplanimetrieren der Kurvenflächen in Fig. 5 die in Fig. 6 durch Kreise bezeichneten Punkte, durch welche die strichpunktiert gezeichnete Kurve gelegt wurde. Für die rechteckigen Grundlinien wurde γ folgendermaßen berechnet: Die Flächen zwischen den Reduktionskurven und den Koordinatenachsenparallelen $\tau = 1$ und $\zeta = 1$ wurden ersetzt durch die ihnen nahezu proportionalen

1) Obere Indizes bezeichnen stets die Werte von μ_s .

Dreiecksflächen, welche durch die genannten Achsenparallelen und die geradlinigen Verbindungslinien der Einmündungspunkte in diese gebildet werden. Nach (27a, b)¹⁾ ist unter Beachtung des oben ausgesprochenen Vertauschungssatzes:

$$Q = \frac{1}{2} (1 - \bar{\tau}) (1 - \bar{\zeta}) = \frac{1}{2} (1 - \mu_s) \left(1 - \frac{1}{2 - \mu_s} \right).$$

Also wird nach (45c):

$$\gamma = \frac{2(1 - \mu_s)^2}{2 - \mu_s}. \quad (47)$$

Diese Kurve ist in Fig. 6 ausgezogen gezeichnet. Der Vergleich beider Kurven in Fig. 6 zeigt, daß die Verhältnisse in beiden Fällen qualitativ dieselben sind. Bemerkenswert ist, daß eine Abänderung der rechteckigen Verteilungsform zunächst nur einen geringen Einfluß auf den Verlauf der Reduktionskurven besitzt (vgl. Fig. 5). Erst bei größeren Werten von μ_s erfolgt dann die Zunahme von γ bis zur Dreiecksform nahezu linear. Für die Anwendung der Ergebnisse ist wesentlich, daß im ersten Gebiet, also in der Umgebung der rechteckigen Grenzform beide Kurven praktisch zusammenfallen, d. h. die Form der Grundlinie hier keine merkliche Rolle spielt. Im zweiten Gebiet beträgt der größte Unterschied zwischen den Kurven $\sim 25\%$ (bei $\mu_s \sim 0,5$). Der dadurch bedingte Unterschied in den Reduktionskurven selbst wird aber im allgemeinen wesentlich geringer, weil $\Delta \zeta^{01}/\zeta$ im allgemeinen klein gegen 1 ist. In den Fällen, in denen dieses Gebiet praktisch in Frage kommt, sind aber andere Unsicherheitsfaktoren bestimmend, so daß wir mit ausreichender Genauigkeit bei allen in Frage kommenden Verteilungsgruppen und Grundlinienformen mit einer Funktion $\gamma = \gamma(\mu_s)$ rechnen können, für welche

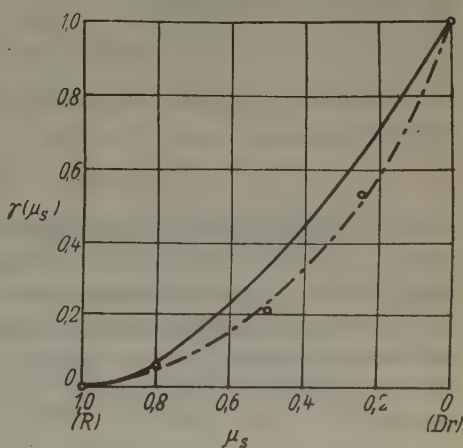


Fig. 6. Verlauf von $\gamma(\mu_s)$ mit μ_s berechnet nach (45c) mit den Flächenwerten der Kurven in Fig. 5 (Punkte O, strichpunktierte Kurve) und nach (47) (ausgezogene Kurve). R bzw. Dr bezeichnen die Werte für die rechteckige bzw. dreieckige Verteilung.

1) Diese Beziehungen gelten auch für die Integralbreite.

wir (47) nehmen. Sind also die Grenzkurven einer Verteilungsgruppe bekannt, so können wir mit Hilfe von (46) und (47) in einfacher Weise die Gesamtheit der Reduktionskurven übersehen.

Man überzeugt sich nachträglich leicht, daß in den Fällen, in denen γ mit μ_* veränderlich ist, die durch Benutzung des Mittelwertes nach (45c) begangenen Fehler klein sind gegenüber den oben angeführten möglichen Fehlern, so daß dadurch die getroffene Feststellung nicht beeinflußt wird.

Wir betrachten nun noch den besonderen Fall, daß die Reduktionskurven einer Gruppe Gerade sind:

$$\zeta = 1 - \operatorname{tg} \delta \cdot \tau. \quad (48a)$$

δ ist der spitze Winkel, den eine Kurve mit der Abszissenachse bildet. Nach (46) können wir schreiben¹⁾:

$$\zeta = 1 - [\operatorname{tg} \delta^1 + (\operatorname{tg} \delta^0 - \operatorname{tg} \delta^1) \gamma] \tau. \quad (48b)$$

Wir sehen durch Vergleich von (48a) und (48b), daß sich durch die Transformation

$$\tau^1 = (1 + \psi_0 \gamma) \tau, \quad \psi_0 = \frac{\operatorname{tg} \delta^0}{\operatorname{tg} \delta^1} - 1 \quad (49)$$

formal die Gleichung der Reduktionskurve für rechteckige Linien ($\mu_* = 1$) ergibt. Da bei der praktischen Ausführung einer Reduktion β eine feste Meßgröße ist²⁾, so besagt (49), daß wir für alle Verteilungen einer Gruppe mit geradlinigen Reduktionskurven diejenige für die rechteckige Verteilung benutzen können, wenn wir an Stelle der wirklichen Breite σ die durch (49) bestimmte Breite σ^1 einsetzen. Dabei kann $\tau^1 = \sigma^1/\beta$ Werte > 1 annehmen.

Die wirklichen Reduktionskurven sind zwar nicht in ihrem ganzen Verlauf linear, aber insbesondere für die Verteilungsgruppe (43) trifft das bei dreieckigen Grundlinien nach Fig. 4 anfänglich weitgehend zu. Die obere Grenzkurve können wir bis $\tau = 0,8$ durch die Gerade mit $\operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} \delta^1 = 0,32$ ersetzen, die untere Grenzkurve bis $\tau = 0,6$ durch die Gerade mit $\operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} \delta^0 = 0,52$. In beiden Fällen sind die dadurch begangenen Fehler kleiner als 2%. Damit erhalten wir bei festem β nach (49):

$$\frac{\tau^1}{\tau} = \frac{\sigma^1}{\sigma} = 1 + 0,6 \gamma \quad (\psi_0 = 0,6) \quad \text{für } \tau^1 \leq 1 - 0,2\sqrt{\gamma}. \quad (50)$$

Zu dem angegebenen Gültigkeitsbereich gelangen wir folgendermaßen: Die Transformation (50) ist zunächst nur zulässig in den Bereichen von τ und

1) Siehe Fußnote 1 auf Seite 414.

2) Wir nehmen daher im folgenden β stets als fest, d. h. als unabhängig von τ an.

τ^1 , in denen die betrachtete Kurve und die obere Grenzkurve beide als geradlinig angesehen werden dürfen. Für letztere ($\mu_s = 1$, $\gamma = 0$) trifft das nach obigen Angaben bis $\tau^1 = 0,8$ zu, für die untere Grenzkurve ($\mu_s = 0$, $\gamma = 1$) bis $\tau^0 = 0,6$. Setzen wir in (50) $\gamma = 1$ und $\tau^1 = 0,8$, so erhalten wir für die untere Grenzkurve $\tau = \tau^0 = 0,5$. Das besagt, daß die nach (50) erhaltenen Werte von τ mit dem für die obere Grenzkurve zulässigen Wert 0,8 kleiner sind als die zulässigen Werte. $\tau^1 \leq 0,8$ ist also eine hinreichende Bedingung für die Gültigkeit von (50). Daß sie aber nicht notwendig zu sein braucht, erkennt man daran, daß mit $\gamma \rightarrow 0$ der Gültigkeitsbereich $\tau^1 \rightarrow 1$ geht. Das ist trotz der Nichtlinearität der Kurven deshalb der Fall, weil mit ihrer Annäherung an die obere Grenzkurve das Verhältnis $\text{tg } \delta / \text{tg } \delta^1$ für die Geraden durch die zu gleichen ξ gehörigen Kurvenpunkte und den Punkt ($\tau = 0$, $\xi = 1$) für alle τ immer mehr, im Grenzfall genau übereinstimmt. Die folgende Abschätzung ergibt, daß τ^1 mit $\sqrt{\gamma}$ kleiner werden muß, wenn man einen maximalen Fehler annähernd gleicher Größe für alle Werte von γ fordert und hierfür 2% zuläßt.

Die Transformation, welche bei festem β eine zur oberen Grenzkurve hinreichend benachbarte Kurve (γ hinreichend klein) genau in erstere überführt, ergibt sich nach (44a) und (46) in erster Näherung zu:

$$\frac{\tau^1}{\tau} = \frac{\sigma^1}{\sigma} = 1 + \psi(\tau^1) \gamma; \quad \psi(\tau^1) = \frac{2[\sqrt{1-\tau^1} - (1-\tau^1)]}{\tau^1}. \quad (51)$$

Der Verlauf von $\psi(\tau^1)$ mit τ^1 ist in Fig. 7 gezeichnet. ψ ist nun, im Gegensatz zu ψ_0 bei geradlinigen Reduktionskurven, nicht mehr konstant, nimmt aber mit τ^1 zunächst so langsam ab, daß (51) bis auf eine Umgebung von $\tau^1 = 1$ durch (50) ersetzt werden kann. Allgemein ist der bei Benutzung eines konstanten $\psi = \psi_0$ begangene Fehler in τ^1 :

$$\delta \tau^1 = [\psi(\tau^1) - \psi_0] \gamma \tau = \frac{[\psi(\tau^1) - \psi_0] \gamma}{1 + \psi(\tau^1) \gamma} \tau^1.$$

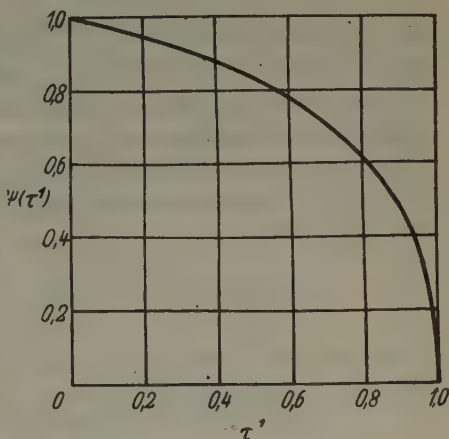


Fig. 7. Verlauf von $\psi(\tau^1)$ mit τ^1 berechnet nach (51).

Der relative Fehler in $\zeta^1 = \beta_{\text{red}}^1/\beta$ ergibt sich daraus durch Multiplikation mit der Neigung der oberen Grenzkurve, welche nach (44a) (mit $\bar{\zeta} = 1/2$) den Wert $-\frac{1}{4\sqrt{1-\tau^1}}$ besitzt, zu

$$\frac{\delta \zeta^1}{\zeta^1} = \frac{\left(\frac{\psi_0}{\psi(\tau^1)} - 1\right)\gamma}{4[1 + \psi(\tau^1)\gamma](\zeta^1)^2}. \quad (52)$$

Aus (52) ergibt sich mit $|\delta \zeta^1/\zeta^1| \approx 0,02$ für kleine γ der Gültigkeitsbereich von (50), der sich bis $\gamma = 1$ als gültig erweist.

Von den hier gewonnenen Ergebnissen werden wir in Teil II Gebrauch machen. Dort benötigen wir auch noch den für die elliptischen Verteilungen (41a, b) bei Verwendung von $\psi_0 = 0,93$ begangenen Fehler. Nach (42a) und (47) ist für diese Verteilungen $\gamma = 1/6$. Damit ergeben sich nach (52) folgende Werte:

$$\begin{array}{ccccccc} \tau^1 = \sigma^1/\beta = 0,95 & 0,9 & 0,85 & 0,8 & \dots & 0 & (53) \\ \delta \zeta^1/\zeta^1 = 7,8 & 7,4 & 6,5 & 6,2 & \dots & 0,25\% \end{array}$$

4. Mehrfach kontinuierliche Überlagerungen.

Praktisch treten im allgemeinen mehrere kontinuierliche Überlagerungen zusammen auf, z. B. infolge Präparat- und Blendengröße. Diese entstehen bei der Röntgenaufnahme, wie wir in Teil II sehen werden, teilweise gleichzeitig, teilweise zeitlich nacheinander. Letztere müssen in der umgekehrten Reihenfolge ihrer zeitlichen Entstehung reduziert werden, bei ersteren kann die Reihenfolge der Reduktionen beliebig gewählt werden. Da jedoch durch eine Überlagerung die Linienform gegenüber der ursprünglichen Grundlinienform im allgemeinen geändert wird, so sind die Reduktionsfunktionen für die einzelnen Überlagerungen im allgemeinen voneinander verschieden. Man könnte zwar, wie in Punkt 3 für eine einfache Überlagerung, auch für mehrfache Überlagerungen eine Reduktionsfunktion mit entsprechend vielen Veränderlichen aufstellen. Man wird jedoch, da dieses Verfahren einen außerordentlich großen Aufwand erfordern würde, versuchen mit einer Reduktionsfunktion mit einer Veränderlichen, die man bei den einzelnen Reduktionen nacheinander anwendet, auszukommen. Wir untersuchen nun, wie diese beschaffen sein muß, damit die Vertauschbarkeit zweier Reduktionen bei ihrer beidesmaligen Anwendung genau zulässig ist. Bezeichnen wir die Überlagerungen mit 1 und 2 und versehen die zugehörigen Größen mit den unteren Indizes 1 und 2, so ist in der

Reihenfolge 1—2¹⁾:

$$\frac{B_{\text{red}_1}}{B} = f\left(\frac{s_1}{B}\right), \quad \frac{B_{\text{red}_2}}{B_{\text{red}_1}} = f\left(\frac{s_2}{B_{\text{red}_1}}\right).$$

Also wird mit den bisherigen Bezeichnungen:

$$B_{\text{red}_1} = B f(t_1) f\left(\frac{t_2}{f(t_1)}\right). \quad (54a)$$

Entsprechend ergibt sich in der Reihenfolge 2—1:

$$B'_{\text{red}_1} = B f(t_2) f\left(\frac{t_1}{f(t_2)}\right). \quad (54b)$$

Die Forderung

$$B_{\text{red}_1} = B'_{\text{red}_1} = B_{\text{red}} \quad (54c)$$

führt somit auf die Funktionsgleichung

$$\frac{f(t_1)}{f(t_2)} = \frac{f\left(\frac{t_1}{f(t_2)}\right)}{f\left(\frac{t_2}{f(t_1)}\right)}. \quad (55)$$

Um sie zu lösen, nehmen wir zunächst $t_1 \ll 1$ an und setzen voraus, daß $\dot{f}(0) = d/dt f(t)_{t=0} \neq 0$ ist und die höheren Ableitungen an der Stelle $t = 0$ beschränkt sind²⁾. Dann wird, da $f(0) = 1$ sein muß:

$$f(t_1) = 1 + \dot{f}(0) t_1.$$

Damit ergibt, wenn wir t für t_2 setzen, (55) für $z = f(t)$ die Differentialgleichung:

$$t \dot{z} - z + 1 = 0. \quad (56a)$$

Ihre Lösung

$$z = f(t) = 1 + (z_0 - 1) \frac{t}{t_0} \quad (56b)$$

stellt eine Gerade durch den Punkt $(0, 1)$ und den beliebigen Punkt (t_0, z_0) dar. (56b) ist eine notwendige Bedingung für die Vertauschbarkeit zweier Reduktionen. Sie ist aber, wie man sich durch Einsetzen in (55) überzeugt, auch hinreichend.

Man bestätigt in ähnlicher Weise, daß zwei Reduktionen, wenn sie vertauschbar sind, auch zu einer Gesamtreduktion zusammengefaßt werden können, für welche $t = t_1 + t_2$ ist, wo s in t_1 und t_2 auf die Gesamtbreite B zu beziehen ist.

1) Wir benutzen die Zeichen für die Halbwertsbreite als Meßbreite. Die erhaltenen Ergebnisse treffen auch für die Integralbreite zu.

2) Praktisch sind diese Bedingungen stets erfüllt. Nachträglich sieht man, daß die Lösung (56b) auch für $\dot{f}(0) = 0$ gültig ist.

Damit erhalten wir allgemein das Ergebnis: Bei einer mehrfach kontinuierlichen Überlagerung können die Reduktionen dann und nur dann einzeln in beliebiger Reihenfolge oder in einer Gesamtreduktion, die gleich der Summe der Einzelreduktionen ist, mit ein und derselben Reduktionsfunktion ausgeführt werden, wenn diese linear, die Reduktionskurve also eine Gerade ist.

Für die in Punkt 3 berechneten Reduktionskurven trifft das näherungsweise für die Kurven der Integralbreite dreieckiger Grundlinien bei der Verteilungsgruppe (43) bis zu den in (50) angegebenen Werten von τ^1 für jede Einzelreduktion zu.

5. Diskontinuierliche Überlagerungen.

Hat die Verteilungsfunktion $v(\eta)$ nur eine diskrete Anzahl von Null verschiedener Werte, so sprechen wir von einer diskontinuierlichen Überlagerung. Praktisch bedeutsam sind infolge des Dublettcharakters der Röntgenlinien nur die Fälle, in denen v zwei von Null verschiedene Werte 1 und $1/n$ besitzt. Bezeichnen wir den Abstand der beiden Linien, die »Breite« der Verteilung, mit d , so ist also:

$$v(\eta) \begin{cases} = 1 & \text{für } \eta = 0 \\ = 1/n & \text{,, } \eta = d \\ = 0 & \text{,, } \eta \neq 0, d. \end{cases} \quad (57)$$

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten kontinuierlichen Überlagerungen, bei denen die Verteilungsdichte vom Maximalwert an monoton abnimmt, kann bei diskontinuierlichen Überlagerungen die Gesamtlinie teilweise oder ganz in Einzellinien aufgespalten sein, wie es Fig. 8 für dreieckige Grundlinien, auf welche wir uns weiterhin beschränken, veranschaulicht (vgl.

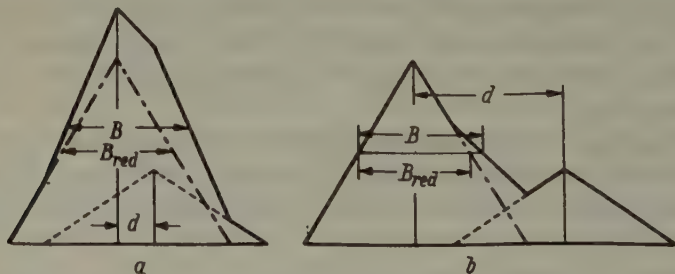


Fig. 8. Überlagerung einer dreieckigen Hauptlinie (strichpunktiert) und Nebenlinie (gestrichelt). a) $d/B_{\text{red}} = 1/3$; $d/B = 0,3$; $B_{\text{red}}/B = 0,91$ (nach 58 b). Bereich I (Tabelle I), Gesamtlinie (ausgezogen) nicht aufgespalten. b) $d/B_{\text{red}} = 4/3$; $d/B = 1,2$; $B_{\text{red}}/B = 0,9$. Bereich IV, Gesamtlinie teilweise aufgespalten.

auch Tabelle I). Bei diesen Linien beginnt die Aufspaltung bei $d = B_{\text{red}}$ und ist bei $d = 2 B_{\text{red}}$ vollständig. In diesen Fällen definieren wir entsprechend dem meßtechnischen Verfahren als Halbwertsbreite der Gesamtlinie die Halbwertsbreite der stärkeren Linie, der »Hauptlinie«, für welche $v = 1$ ist. Die schwächere Linie ($v = 1/n$) bezeichnen wir als »Nebenlinie«.

Tabelle I. Zur Berechnung der Reduktionsfunktion bei Überlagerung zweier Linien mit den Intensitäten 1 (Hauptlinie) und $1/n$ (Nebenlinie) und dem gegenseitigen Abstand d .

Es bedeuten: H Hauptlinie, N Nebenlinie, l linker Ast, r rechter Ast.

Bereich	I	II	III	IV	V
Obere Grenze $d/B =$	$1/2$	$\frac{n(n+1)}{2n^2+1}$	$\frac{2(n-1)}{2n-1}$	$3/2$	∞
Zusammen-					
setzung der	$G, l = H, l + N, l$	H, l	H, l	H, l	H, l
Gesamtlinie	$G, r = H, r + N, r$	$H, r + N, r$	$H, r + N, l$	$H, r + N, l$	H, r
Aufspaltung der Gesamt-	$G_{\text{max}} = H_{\text{max}} + N, l (\xi = B_{\text{red}})$	keine —		$H_{\text{max}} = 1$	
linie				teilweise —	volle —

Zur Berechnung der Reduktionsfunktion für die Halbwertsbreite legen wir, abweichend vom bisherigen Gebrauch, den Nullpunkt der Abszissen ξ und x , in den linken Anfangspunkt der Hauptlinie. Die Gleichungen der Linien lauten dann:

$$v(0)g(\xi) \begin{cases} = \frac{\xi}{B_{\text{red}}} & \text{für } H, l \\ = \frac{2 B_{\text{red}} - \xi}{B_{\text{red}}} & \text{,, } H, r \end{cases}$$

$$v(d)g(\xi) \begin{cases} = \frac{\xi - d}{n B_{\text{red}}} & \text{,, } N, l \\ = \frac{2 B_{\text{red}} - (\xi - d)}{n B_{\text{red}}} & \text{,, } N, r, \end{cases}$$

wo H bzw. N Haupt- bzw. Nebenlinie, und l bzw. r rechter bzw. linker Ast bezeichnen. Der Verlauf der Gesamtlinie in der Umgebung der halben Höhe ist für fünf Bereiche von d/B_{red} bzw. d/B getrennt zu berechnen. Die oberen Grenzen von d/B dieser Bereiche¹⁾, sowie die Zusammensetzung der Gesamtlinie und der Wert des Maximums sind in Tabelle I zusammen-

1) Sie ergeben sich durch Gleichsetzen der rechten Seiten je zweier aufeinander folgenden Beziehungen (58a—e).

gestellt. Die, in gleicher Weise wie bei kontinuierlichen Überlagerungen durchzuführende, einfache Rechnung ergibt:

$$z = \frac{B_{\text{red}}}{B} \begin{cases} = 1 - \frac{1}{n+1} \frac{d}{B} & \text{im Bereich I} & (58a) \\ = \frac{2n}{2n-1} \left(1 - \frac{4n+1}{2n(n+1)} \frac{d}{B} \right) & \text{,, II} & (58b) \\ = \frac{1}{2n^2-n+1} \left(2n(n+1) + \frac{d}{B} \right) & \text{,, III} & (58c) \\ = \frac{2}{1+2n} \left(n-1 + \frac{d}{B} \right) & \text{,, IV} & (58d) \\ = 1 & \text{,, V} & (58e) \end{cases}$$

Die Reduktionskurven bestehen also stückweise aus Geraden. Sie sind in Fig. 9 für $n=2$ ($\alpha_1\alpha_2$ -Überlagerung) und $n=5$ ($\beta_1\beta_2$ -Überlage-

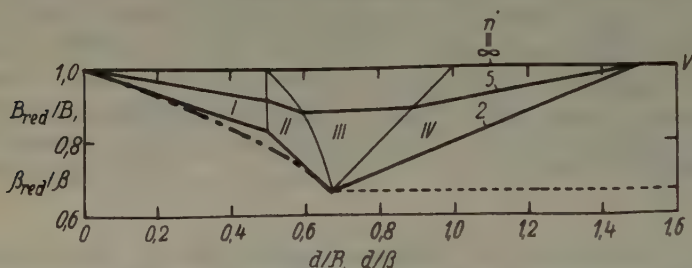


Fig. 9. Reduktionskurven für die Halbwertsbreite (ausgezogen) und Integralbreite (strichpunktirt und gestrichelt) bei diskontinuierlicher Überlagerung zweier dreieckiger Grundlinien mit dem Intensitätsverhältnis $1/n$ berechnet nach (58a—e) und (59a, b). Die dünn ausgezogenen Linien geben die Grenzen der in Tabelle I angeführten Bereiche an.

runge) gezeichnet, sowie die Grenzen der Bereiche. Mit zunehmendem n verlaufen die Kurven immer flacher und gehen im Grenzfall $n = \infty$ in die Gerade $B_{\text{red}}/B = 1$ über. Diese Verhältnisse sind unmittelbar anschaulich verständlich.

Die Berechnung der Reduktionskurve für die Integralbreite ist ebenfalls einfach. Die Integralintensität der Gesamtlinie ist unabhängig von d gleich der Summe der Integralintensitäten der Einzellinien, also gleich $[(n+1)/n] \cdot \beta_{\text{red}}$, die Maximalintensität der Gesamtlinie hat für $d < \beta_{\text{red}}$ den Wert der Bereiche I—III in Tabelle I, für $d \geq \beta_{\text{red}}$ den Wert 1. Damit ergibt sich:

$$\frac{\beta_{\text{red}}}{\beta} \begin{cases} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4}{n+1} \frac{d}{\beta}} \right) & \text{für } \frac{d}{\beta} < \frac{n}{n+1} & (59a) \end{cases}$$

$$\begin{cases} = \frac{n}{n+1} & \text{,, } \frac{d}{\beta} \geq \frac{n}{n+1} & (59b) \end{cases}$$

Die Kurve für $n = 2$ in Fig. 9 strichpunktiert gezeichnet, ihr horizontaler Ast gestrichelt. Zu diesem ist zu bemerken: Die Nebenlinie ist bei der Integralbreite auch dann noch von Einfluß auf den Verlauf der Reduktionskurve, wenn beide Linien vollständig getrennt sind und beliebig weit auseinanderliegen. Da man meßtechnisch nur noch die Hauptlinie erfaßt, so ist es offenbar nicht mehr sinnvoll, hierbei die bisherige Definition der Integralbreite für die Gesamtlinie beizubehalten. Eine dem experimentellen Vorgehen angepaßte Erweiterung der Definition bei aufgespaltenen Linien müßte in der Weise erfolgen, daß sich bei eben vollständiger Aufspaltung der Reduktionsfaktor 1 ergibt, wie bei der Halbwertsbreite. Unmittelbare Hinweise über den dabei einzuschlagenden Weg bestehen nicht. Man kann aber, da bei nicht aufgespaltenen Gesamtlinie die Reduktionskurven für die Halbwerts- und Integralbreite nahezu übereinstimmen, auch im Bereich der Aufspaltung für die Kurve der Integralbreite diejenige der Halbwertsbreite nehmen und erhält auf diese Weise eine vernünftige, obiger Forderung genügende Erweiterung der bisherigen Festsetzungen. Sie explizite zu formulieren ist nicht erforderlich, denn wir werden in Teil II sehen, daß sie mehr eine grundsätzliche denn eine praktische Bedeutung besitzt.

Man erkennt durch Vergleich von (58a) und (26a) einerseits und (59a) und (32a) andererseits, daß die Anfangsteile der Reduktionskurven für die Halbwertsbreite und die Integralbreite bei der betrachteten diskontinuierlichen Überlagerung dreieckiger Grundlinien durch die lineare Transformation

$$\frac{s}{B} = \frac{4}{n+1} \frac{d}{B} \quad \text{für} \quad \frac{d}{B} \leq 0.5 \quad (60a)$$

$$\frac{s}{\beta} = \frac{4}{n+1} \frac{d}{\beta} \quad \text{„} \quad \frac{d}{\beta} \leq \frac{n}{n+1} \quad (60b)$$

in die der Kurven bei einfach kontinuierlicher Überlagerung ebenfalls dreieckiger Grundlinien bei rechteckiger Verteilung übergeführt werden. In diesem Sinne sind diese diskontinuierlichen und kontinuierlichen Überlagerungen bei dreieckigen Grundlinien einander gleichwertig.

C. Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse.

6. Experimentelle Anordnung und Problemstellung.

Die Fig. 3 und 4 zeigen in welchem Maße der Verlauf einer Reduktionskurve bei gegebener Verteilung von der Form der Grundlinie abhängt. Für eine genaue Bestimmung von Teilchengröße und Gitterverzerrungen ist es daher unerlässlich, die in Wirklichkeit vorliegende Grund-

linienform zu kennen. Wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, hat Jones¹⁾ dieses Problem zum erstenmal klar gestellt und versucht es mittelbar zu lösen. Wie wir in Teil II sehen werden, reicht aber der Umfang der Versuchsergebnisse von Jones nicht zu seiner eindeutigen Lösung aus. Im folgenden wird ein unmittelbarer Weg beschrieben, welcher ein eindeutiges Ergebnis liefert.

Es wurde folgende Aufnahmeanordnung benutzt: An einer Debye-Scherrer-Kammer von 194 mm Durchmesser war ein optischer Präzisionsspalt angebracht, auf dessen Backen zwei sehr genau gearbeitete Bleiplatten von 0,8 mm Dicke, welche die Blende bildeten, befestigt waren²⁾. Die Blendengröße D konnte von $\frac{1}{100}$ mm bis $\frac{7}{10}$ mm auf $\frac{1}{1000}$ mm genau eingestellt werden. Eine mikroskopische Nachprüfung und photometrische Auswertung von Spaltaufnahmen in der früher beschriebenen Weise³⁾ ergab, daß die Blendengröße innerhalb der Einstellfehler tatsächlich den Sollwert hatte, ferner, daß die Spaltränder genau parallel und die Intensitätsverteilung des Primärstrahls über die ganze Blendenöffnung gleichmäßig waren. Besondere Kontrollaufnahmen ergaben, daß bei der Nullstellung auch nach langer Wartezeit keine nachweisbare Primärstrahlintensität mehr durchgelassen wurde. Eine mittelbare Bestätigung für die richtige Blendeneinstellung und die gleichmäßige Intensitätsverteilung war die Tatsache, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Belichtungszeit zur Erzielung gleicher Linienschwärzungen umgekehrt proportional zur Blendengröße war.

Als Aufnahmematerial diente ein Kupferplättchen, das nach vorhergegangenem Weichglühen um 40% gewalzt worden war. Es wurde unter dem Winkel $\varepsilon = 22,5^\circ$ gegen den Primärstrahl gestellt. Dadurch war auf die Linie mit dem Reflexionswinkel $\vartheta = \varepsilon$, d. i. bei Kupfer und der verwandten Kupferstrahlung die Linie (002) β , fokussiert. Die übrigen Linien zeigten eine von ϑ und ε abhängige zusätzliche Verbreiterung infolge der Präparatgröße⁴⁾. Als Strahlung wurde ungefilterte CuK -Strahlung benutzt.

1) Siehe Fußnote 2 auf Seite 394.

2) Eine ausführliche Beschreibung der Anordnung erfolgt bei E. Zehender, Stuttgarter Dissertation 1943 und bei E. Zehender und A. Kochendörfer, erscheint demnächst in der Phys.k. Z.

3) A. Kochendörfer, siehe Fußnote 1 auf Seite 404.

4) Die Größe dieser Verbreiterung ist bei A. Kochendörfer, Z. Kristallogr. 97 (1937) 469 berechnet. Die dort erhaltene Formel (11) (der Anstellwinkel ist mit α anstatt mit ε bezeichnet) zeigt, daß bei den im vorliegenden Fall auswertbaren Linien die Präparatgrößenbreite nach beiden Seiten der Fokussierungsstelle gleichmäßig zunimmt.

so daß die α - und β -Linien gleichzeitig erschienen und ausgewertet werden konnten. Somit waren Linien mit und ohne Präparatgrößeneinfluß und unter diesen je solche mit (α -Linien) und ohne (β -Linien¹⁾) merklichen Einfluß einer Begleitlinie vorhanden.

Eine von Null verschiedene Blendengröße bewirkt eine kontinuierliche Überlagerung der aus oben genannten Gründen schon mehr oder weniger stark verbreiterten Linien, welche somit Grundlinien hinsichtlich der Blendenerüberlagerung sind. Auf Grund der oben erwähnten geometrischen Eigenschaften der Blende und der nachgewiesenen gleichmäßigen Intensitätsverteilung des Primärstrahls längs des Blendenquerschnitts besteht offenbar eine rechteckige Verteilung mit $s = D$, deren Reduktionskurven für verschiedene Grundlinienformen wir in Abschnitt 3b berechnet haben. Die Sicherstellung, daß die wirkliche und die rechnerisch zugrundegelegte Verteilung übereinstimmen, ist besonders wichtig, da bei Unterschieden zwischen beiden, die Schlußfolgerungen aus dem Vergleich zwischen Experiment und Theorie wesentlich falsch werden können.

Bei jeder Blendengröße wurden Aufnahmen mit Belichtungszeiten im Verhältnis 1:2:6 hergestellt. Unter den vorliegenden, stets gleichbleibenden Betriebsbedingungen betrug die Belichtungszeit 1 bei $1/100$ mm Blendengröße 27 Stunden. Für die anderen Blendengrößen ergeben sich die Belichtungszeiten auf Grund der erwähnten umgekehrten Proportionalität beider Größen. Bei jeder Belichtungsdauer lagen im allgemeinen vier auswertbare Linien im linearen Schwärzungsbereich, häufig konnte ein und dieselbe Linie bei zwei benachbarten Belichtungszeiten ausgewertet werden. Der Bereich der auswertbaren Linien reichte bei der gewählten Präparatstellung ($\varepsilon = 22,5^\circ$) bis zur (113)- α -Linie. Die Linien mit größeren Reflexionswinkeln traten nicht mehr genügend aus dem Schleier heraus²⁾.

Als Filmmaterial diente doppelseitig begossener Agfa-Sinofilm. Entwickelt wurde 6 Minuten in einer 1:5 verdünnten Hauff-Methol-Hydrochinonlösung bei 18°C . Die Einhaltung dieser Bedingungen ist für gutes, schleierfreies Ausentwickeln der Filme und für die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse wesentlich; ihre Bedeutung wird oft unterschätzt.

Die Linien wurden mit einem Zeißschen Mikrophotometer bei einer Spaltbreite von $7/1000$ mm unter geeigneten Übersetzungsverhältnissen aus-

1) Wir werden in Punkt 7 sehen, daß die $\beta_1 \beta_2$ -Überlagerung ohne Einfluß auf die Breite der β_1 -Linien ist.

2) Die Schwärzung einer Linie im Vergleich zur Schleierschwärzung ist in der Umgebung der Fokussierungsstelle ($\varepsilon = \theta$) am günstigsten, da dort die Summe der im Präparat zurückgelegten Wege von Primär- und Sekundärstrahl am kleinsten ist und gleichzeitig die abgelenkte Intensität auf den kleinsten Bereich zusammengedrängt wird.

photometriert. Diese Spaltbreite ist noch so klein, daß sie keinen merklichen Einfluß auf die Linienbreite besitzt, aber schon so groß, daß die Schleierschwankungen auch bei den letzten auswertbaren Linien das zulässige Maß nicht überschreiten¹⁾. Die Halbwertshöhe wurde mit Hilfe von Schwärzungskurven ermittelt, da die Photometerausschläge nicht proportional zu den Schwärzungen waren.

Der Plan der Untersuchungen war, die Meßbreite B in Abhängigkeit von der Blendengröße D bis zu so kleinen Werten von D aufzustellen, daß innerhalb der Meßfehler auf $D = 0$ extrapoliert und mit der so ermittelten reduzierten Breite B_{red} die Reduktionskurve $z = B_{\text{red}}/B = f(D/B)$ bestimmt werden konnte. Durch Vergleich mit den theoretischen Kurven sollte die vorhandene Grundlinienform bestimmt und ein Gesamtbild der bestehenden Verhältnisse gewonnen werden. Schließlich sollte noch untersucht werden, ob mit den B_{red} -Werten der α - und β -Linien die Reduktionswerte für die diskontinuierliche $\alpha_1\alpha_2$ -Überlagerung ermittelt werden können. Das ist möglich, wenn die auf $D = 0$ und $\alpha = \alpha_1$ reduzierten Werte B_{red}^1 der α -Linien mit den B_{red} -Werten der β -Linien übereinstimmen oder zweifelsfrei aus ihnen berechnet werden können.

7. Die Reduktionsfunktion für den Blendeneinfluß.

In Fig. 10 sind die Meßwerte von B gegen die Blendengröße D aufgetragen. Durch die erhaltenen Punkte wurden die ausgezogenen Kurven gelegt. Die sie umgebenden gestrichelten Kurven geben die Abweichungen von $\pm 5\%$ von den Ordinatenwerten der ersteren an. Die Mehrzahl der Meßpunkte liegt innerhalb dieser Bereiche, nur wenige fallen etwas heraus. Die arithmetischen Mittelwerte der absoluten Beträge der Abweichungen der Meßwerte von den Kurvenwerten sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Betrag der Anfangsneigung dB/dD ($D = 0$) der in Fig. 10 gezeichneten (B, D)-Kurven und mittlerer Fehler der Meßpunkte bezüglich dieser Kurven bei den angegebenen Belichtungszeiten.

	α -Linien								β -Linien		
	(111)	(002)	(022)	(113)	(111)	(002)	(022)				
Anfangsneigung	0,24	0,20	0,08	0,10	0,25	0,26	0,15				
Mittl. Fehler in %	3,3 3,7	1,7	5,5 1,6	3,1 1,5	5,9	3,7 3,7	2,5				
Belichtungszeit	1 2	1	1 2	2 6	6	2 6	6				

1) In Teil II werden einige Photometerkurven wiedergegeben werden.

Der mittlere Fehler ist demnach im allgemeinen kleiner als 4%, nur bei (111) β überschreitet er 5%¹⁾. Letzteres ist einerseits darauf zurückzuführen, daß die Linien wegen ihrer geringen Stärke erst bei der Belichtungszeit 6, bei welcher die Schleierschwankungen verhältnismäßig groß sind und

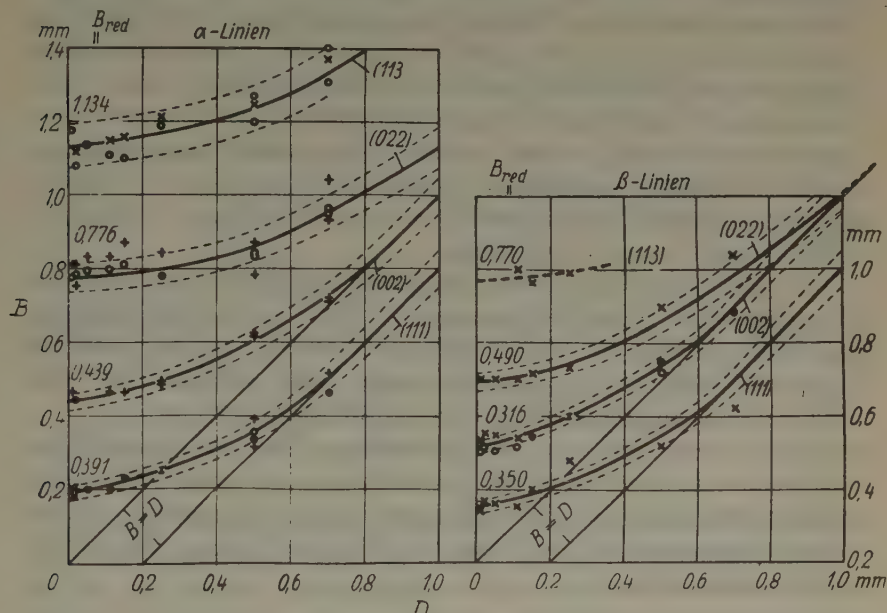


Fig. 10. Gemessene Linienbreite B in Abhängigkeit von der Blendengröße D . Meßpunkte $+$, \circ , \times bei den Belichtungszeiten 1, 2, 6. I und \bullet bezeichnen Bereiche, in denen zwei bis drei Meßpunkte so dicht liegen, daß sie einzeln nicht mehr gezeichnet werden können. Die gestrichelten Kurven geben die Abweichungen von $\pm 5\%$ gegenüber den durch die Meßpunkte gelegten ausgezogenen Kurven an.

wegen der geringen Linienbreite sich besonders auswirken, ausgewertet werden konnten und andererseits darauf, daß wegen der hohen Belichtungszeiten nur verhältnismäßig wenige Meßpunkte vorliegen. Demgegenüber ist der mittlere Fehler bei den ebenfalls nur bei den Belichtungszeiten 6 auswertbaren Linien (022) β , die breiter sind, wesentlich kleiner. Die Kurve für die Linien (022) α wurde absichtlich nicht so gelegt, daß der mittlere Fehler für die Punkte bei den Belichtungszeiten 1 und 2 zusammen am kleinsten wird, sondern etwas tiefer so, daß das für die letzteren zutrifft, und zwar aus folgendem Grunde: Die (113) α -Linien konnten auch

1) Auf die besonderen Verhältnisse bei der Linie (022) α kommen wir gleich zu sprechen.

bei der Belichtungsdauer 1 noch ausgewertet werden, waren jedoch so schwach, daß die Streuungen der Meßwerte wesentlich größer waren als in allen übrigen Fällen¹⁾. Dabei zeigte sich, daß diese Werte bei kleinen Blendengrößen durchschnittlich größer waren als die bei den Belichtungszeiten 2 und 6 erhaltenen Werte der gut auswertbaren Linien. Eine Begründung hierfür kann nicht angegeben werden. Da nun die Auswertungsverhältnisse bei den (022) α -Linien für die Belichtungszeiten 1 und 2 ähnlich waren und die Meßwerte bei ersteren ebenfalls durchschnittlich höher liegen als bei letzteren, so wurde auch hier der vorläufig noch unbekannte Einfluß als wirksam angenommen und bei der Konstruktion der Kurve die Werte bei den Belichtungszeiten 1 nicht berücksichtigt. Im folgenden lassen wir sie ebenfalls außer Betracht.

Da der mittlere Fehler für die kleinen Blendengrößen bis $D = 0,25$ mm allein kleiner ist²⁾ als bei Einbeziehung aller Werte, so sind die durch die gezeichneten Kurven für $D = 0$ erhaltenen Werte B_{red} von B genauer als auf die in Tabelle II angegebenen mittleren Fehler bestimmt, und zwar je nach den Auswertungsbedingungen auf 2 bis höchstens 4,5%.

Wir wenden uns nun der Bestimmung der Reduktionskurven $z = f(t)$ ($z = B_{\text{red}}/B$, $t = D/B$) zu. Zunächst geben wir einige leicht nachweisbare Beziehungen zwischen diesen und den (B, D) -Kurven an: 1. Die Anfangsneigungen (bei $D = 0$ bzw. $t = 0$) zweier Kurven stimmen bis aufs Vorzeichen überein:

$$\frac{dz}{dt} (t' = 0) = - \frac{dB}{dD} (D = 0). \quad (61)$$

2. Ist die (B, D) -Kurve eine Gerade, so gilt dasselbe für die (z, t) -Kurve:

$$B = B_{\text{red}} + \mu D \quad \mu \leq 1 \quad (62a)$$

ergibt

$$z = 1 - \mu t. \quad (62b)$$

Die Bedingung $\mu \leq 1$ folgt daraus, daß B höchstens gleich $B + D$ sein kann und mindestens gleich D sein muß, wie sich aus den allgemeinen Beziehungen in Punkt 3 ergibt. Daraus folgt weiter, daß die (B, D) -Kurve nur dann ausschließlich eine Gerade sein kann, wenn $\mu = 1$ ist. Es ist dann:

$$B = B_{\text{red}} + D \quad 0 \leq D \leq \infty \quad (63a)$$

$$z = 1 - t \quad 0 \leq t \leq 1. \quad (63b)$$

1) Diese Punkte sind deshalb in Fig. 10 nicht gezeichnet worden.

2) Der offensichtlich zufällig besonders stark herausfallende Wert der Linie (111) β bei $D = 0,25$ mm ist dabei nicht berücksichtigt.

Für $\mu < 1$ ist die Kurve notwendigerweise aus mehreren Geradenstücken, die bei stetig veränderlicher Neigung beliebig klein sind, zusammengesetzt und mündet bei einem bestimmten Punkt (\tilde{B}, \tilde{D}) in eine Gerade mit der Neigung 1 ein. Ist die Gleichung der Kurve im ersten Teil $B = \varphi(D)$, die der Geraden $B = B_0 + D$, so ist $B_0 = \varphi(\tilde{D}) - \tilde{D} = \tilde{B} - \tilde{D}$, also

$$B \begin{cases} = \varphi(D) & \text{für } 0 \leq D < \tilde{D} \\ = \tilde{B} - \tilde{D} + D & \text{,, } \tilde{D} \leq D \leq \infty \end{cases} \quad (64a)$$

und damit

$$z \begin{cases} = f(t) & \text{für } 0 \leq t < \tilde{t} = \frac{\tilde{D}}{\tilde{B}} \\ = \frac{B_{\text{red}}}{\tilde{B}} \frac{1-t}{1-\tilde{D}/\tilde{B}} & \text{,, } \tilde{t} \leq t \leq 1, \end{cases} \quad (64b)$$

wo $f(t)$ die $\varphi(D)$ entsprechende Funktion ist. Für $B_0 = 0$, also $\tilde{B} = \tilde{D}$ wird insbesondere:

$$z \begin{cases} = f(t) & \text{für } 0 \leq t < 1 \\ \leq \frac{B_{\text{red}}}{\tilde{B}} & \text{,, } t = 1. \end{cases} \quad (65a)$$

$$(65b)$$

(65) besagt, daß wenn die (B, D) -Kurve bei einem endlichen Wert \tilde{D} von D in die Gerade $B = D$ einmündet (und von an notwendigerweise mit ihr übereinstimmt), die Reduktionskurve bei einem von Null verschiedenen Wert $\tilde{z} = B_{\text{red}}/\tilde{B}$ in die Ordinatenachsenparallele $t = 1$ einmündet und für $t = 1$ mehrdeutig ist. Nach (27b) und (28a) trifft das bei rechteckiger Verteilung für trapezförmige und (näherungsweise) für glockenkurvenförmige Grundlinien zu.

Wir untersuchen nun auf diese Eigenschaften hin die experimentell erhaltenen (B, D) -Kurven. Wir erkennen folgende Merkmale aus Fig. 10: 1. Ihre Anfangsneigung, deren Werte in Tabelle II eingetragen sind, nimmt mit zunehmendem B_{red} , also zunehmender Verbreiterung infolge des Präparatgrößeneinflusses, ab. Dementsprechend haben auch die Reduktionskurven der Linien verschiedene Anfangsneigung. 2. Die schmalsten Linien (111) und (002) α und β münden innerhalb der Fehlergrenzen bei $D = \tilde{D} = \tilde{B} = 2 B_{\text{red}}$ tangential in die Gerade $B = D$ ein. Dieser Befund ist ganz eindeutig, denn nach obigen Ausführungen kann für die wirklichen fehlerfreien Werte von B nie $B < D$ sein, also kann $B < D$ nur innerhalb der Meßfehler auftreten, wie es auch der Fall ist. Andererseits schließt diese Tatsache die Möglichkeit $B > D$ für die wirklichen Werte von B , also die Annäherung an eine Gerade $B = B_0 + D$ mit $B_0 \neq 0$ aus. Die

Meßergebnisse bei den breiteren Linien, die nicht bis zu $B = D$ reichen, stehen mit diesem Befund bei den schmäleren Linien in Einklang, wie man aus Fig. 10 ersieht. Wir werden weiter unten begründen, daß er auch für diese zutreffen muß. Formelmäßig wird er nach (65) durch die Beziehung (26c), die wir für dreieckige Grundlinien erhalten haben, ausgedrückt.

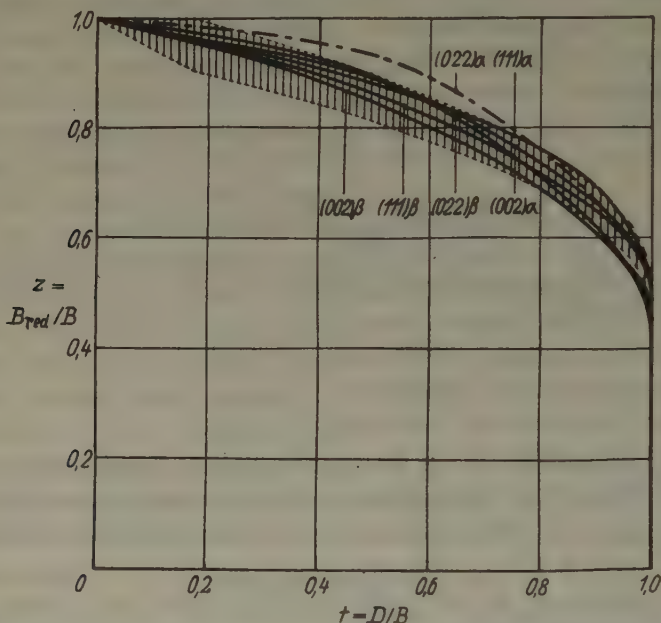


Fig. 11. Experimentell aus den Kurven in Fig. 10 ermittelte Reduktionskurven für den Blendeneinfluß. Der schraffierte Bereich gibt die Abweichungen von $\pm 5\%$ gegenüber der Reduktionskurve für die Integralbreite dreieckiger Grundlinien bei rechteckiger Verteilung in Fig. 3 an¹⁾.

Die mit den erhaltenen Werten von B_{red} und den Werten von B der Kurven in Fig. 10 sich ergebenden Reduktionskurven sind in Fig. 11 gezeichnet. Die Besonderheiten ihres Verlaufs bei $D/B = 0$ und $D/B = 1$ wurden bereits erwähnt, sie sind dieselben wie bei dreieckigen Grundlinien. Die Reduktionskurven der Linien (111) und $(002)\alpha$ und β sowie $(022)\beta$ stimmen überdies innerhalb eines maximalen Fehlers von $\pm 5\%$ in ihrem ganzen Verlauf zufällig mit der Reduktionskurve der Integralbreite dreieckiger Grundlinien überein, wie aus Fig. 11 zu ersehen ist, in welcher das schraffierte Gebiet diesen Fehlerbereich angibt¹⁾. Anfänglich verlaufen

1) Der Teil des Bereichs in der Umgebung von $D/B = 0$, für welchen $B_{\text{red}}/B > 1$ ist, wurde nicht schraffiert, da in ihm keine Kurve verlaufen kann. Außerdem

die experimentellen Kurven durchschnittlich oberhalb der theoretischen Kurve, bei größeren Werten von D/B erfolgt die Streuung nach beiden Seiten gleichmäßig. Die Kurve der (111) β -Linie stimmt nahezu mit der theoretischen Kurve überein.

Aus diesem Befund darf aber nicht geschlossen werden, daß die Form der genannten Linien nun dreieckig sei, denn die Meßwerte sind Halbwertsbreiten, die theoretische Kurve aber gilt für die Integralbreite. Zur Feststellung der wirklichen Linienform¹⁾ müssen wir zum Vergleich die theoretischen Kurven für die Halbwertsbreite heranziehen. Wir ersehen aus Fig. 3, daß keine der berechneten Kurven mit der experimentell gefundenen in ihrem ganzen Verlauf übereinstimmt. Das trifft aber von $D/B = 0$ bis $D/B = 0,5$ für die Kurve dispersionskurvenförmiger Linien zu. Von da an verläuft jedoch diese Kurve wesentlich tiefer als die experimentelle. Das besagt, daß eine wirkliche Linie in ihrem unteren Teil nicht so breit ausläuft wie eine dispersionskurvenförmige Linie. Andererseits ist sie am Fuß nicht dreiecksförmig, da die Kurve für die Halbwertsbreite solcher Linien merklich höher verläuft als die erhaltene Kurve. Die Linie muß daher allmählich auslaufen, aber nicht so breit und so langsam wie eine Dispersionskurve. Diese Forderungen treffen am besten für die Glockenkurve zu, deren Reduktionskurve von $D/B \sim 0,9$ an ungefähr mit der ermittelten Kurve übereinstimmt. Zusammenfassend haben wir also folgenden Sachverhalt: Eine wirkliche Linie ist in ihrem oberen Teil dispersionskurvenförmig und in ihrem unteren Teil ungefähr glockenkurvenförmig, also schmal und rasch auslaufend und nicht so breit und langsam auslaufend wie eine Dispersionskurve, aber auch nicht so unvermittelt wie eine dreieckige Linie. Die wirkliche Linienform ist also eine Mittelform zwischen der Dispersionskurven- und Glockenkurvenform.

In diesen Rahmen fügen sich die Linien (022) α und (113) α^2 nicht ein, ihre Reduktionskurven fallen größtenteils aus dem 5%-Bereich nach oben heraus. Die theoretischen Ergebnisse über den Einfluß der Linienform in

wurde die untere Grenze in diesem Teil symmetrisch zur oberen Grenze bezüglich der theoretischen Kurve gezeichnet, da mit Annäherung an $D/B = 0$ die Streuung der Kurven gegen Null geht.

1) Wenn wir im folgenden von der wirklichen Linienform sprechen, so meinen wir stets die Form der genannten, infolge der Präparatgröße nicht oder nicht maßgebend (siehe Fußnote 2 auf Seite 435) zusätzlich verbreiterten Linien.

2) Die Kurve dieser Linie wurde der Übersichtlichkeit halber in Fig. 11 nicht gezeichnet. Sie verläuft zunächst ungefähr wie die Kurve der (022) α -Linie, biegt dann aber rasch nach unten ab und endet bei $D/B \sim 0,5$ (größere Werte ergeben die vorliegenden Meßergebnisse nicht) an der unteren Grenze des schraffierten Bereichs.

Abschnitt 3b zeigen, daß diese Linien oben mehr abgeflacht, also mehr »rechteckiger« sein müssen als die bisher betrachteten Linien. Das ist aber gerade zu erwarten, denn sie sind gegenüber letzteren infolge des Präparatgrößeneinflusses wesentlich mehr verbreitert, und dieser stellt bei plattenförmigen Präparaten offenbar eine kontinuierliche Überlagerung mit rechteckiger Verteilung dar, welche bei hinreichend großem Werte ihrer Breite gegenüber der Grundlinienbreite die Linienform maßgebend beeinflußt. Man würde zunächst erwarten, daß der Präparatgrößeneinfluß mit zunehmender Größe der Verteilungsbreite, also mit zunehmendem Reflexionswinkel ϑ oberhalb $\vartheta = \varepsilon = 22,5^\circ$ ((002) β -Linie) eine wachsende Verlagerung der Reduktionskurven nach oben zur Folge haben würde. Tatsächlich trifft das auch für den Anfangsverlauf (Tabelle II) zu, aber bis zur Linie (022) β geht die Verlagerung bei größeren D/B -Werten wieder rückläufig, so daß die Kurven dieser Linien im 5%-Bereich um die für die Integralbreite dreieckiger Linien berechnete Kurve verlaufen. Erst von der Linie (022) α an wirkt sich der Präparatgrößeneinfluß auf den ganzen Verlauf der Reduktionskurven aus.

8. Die allgemeine Reduktionsfunktion.

Die in der Umgebung der Fokussierungsstelle liegenden, durch die Präparatgröße nicht merklich beeinflussten Linien sind noch infolge der $\alpha_1\alpha_2$ - bzw. $\beta_1\beta_2$ -Überlagerung und infolge Teilchenkleinheit und Gitterverzerrungen verbreitert¹⁾. In Tabelle III sind die Werte der gegenseitigen

Tabelle III. Gegenseitige Verschiebung d_α bzw. d_β der $\alpha_1\alpha_2$ - bzw. $\beta_1\beta_2$ -Linien berechnet nach (66) mit $R = 194$ mm, $(\delta\lambda/\lambda)_\alpha = 0,00249$ und $(\delta\lambda/\lambda)_\beta = 0,00803$; reduzierte Breite B_{red} aus Fig. 10; Verzerrungsverbreiterung $(b_\delta)_\beta$ der β -Linien berechnet nach (70) mit $\delta a/a = 0,002$.

Linie	d_α	$(B_{\text{red}})_\alpha$	d_β	$(B_{\text{red}})_\beta$	$(b_\delta)_\beta$
(111)	0,192	0,391	0,554	0,350	0,275
(002)	0,228	0,439	0,650	0,316	0,324
(022)	0,365	0,776	1,010	0,490	0,504
(113)	0,484	1,134	1,293	0,770	0,650

Verschiebungen d_α bzw. d_β der α_1, α_2 - bzw. β_1, β_2 -Linien sowie die Werte der reduzierten Linienbreite B_{red} angeben. Die Berechnung der Ver-

1) Gegenüber dem Einfluß dieser Faktoren kann der der natürlichen Linienbreite vernachlässigt werden.

schiebungen erfolgte nach der durch Differentiation der Braggschen Gleichung sich ergebenden Beziehung

$$d = 2 R \frac{\delta \lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \vartheta. \quad (66)$$

Dabei ist $\delta \lambda / \lambda$ der relative Unterschied der Wellenlängen beider Komponenten. Zählenmäßig ist $(\delta \lambda / \lambda)_\alpha = 0,00249$ und $(\delta \lambda / \lambda)_\beta = 0,00803^1$. d/B_{red} ist demnach für alle β -Linien $> 1,5$, liegt also nach Tabelle I im Bereich V, für den nach (58e) der Reduktionsfaktor $z = 1$ ist. D. h. die $\beta_1 \beta_2$ -Überlagerung ist ohne Einfluß auf die Breite der β -Linien. Die Breite der durch die Präparatgröße nicht merklich beeinflussten β -Linien ist somit gleich der Breite der β_1 -Linien und bis auf den geringen Anteil der natürlichen Linienbreite gleich der durch Teilchenkleinheit und Gitterverzerrungen allein bestimmten physikalischen Breite b . Für diese Linien bestehen also die Beziehungen

$$b_\beta \approx (B_{\text{red}}^1)_\beta = (B_{\text{red}})_\beta, \quad (67)$$

wo B_{red}^1 die auf $D = 0$ und $\beta = \beta_1$ reduzierte Breite bezeichnet und der Index β angibt, daß es sich um Größen der β -Linien handelt. Bei den anderen Linien kommt der Einfluß der Präparatgröße noch hinzu.

Bei den in der Umgebung der Fokussierungsstelle liegenden α -Linien ist d/B_{red} ungefähr 0,5, der Einfluß der $\alpha_1 \alpha_2$ -Überlagerung nach Fig. 9 also merklich. Trotzdem haben diese Linien bezüglich weiterer Überlagerungen dieselbe Reduktionsfunktion wie die β -Linien, d. h. die $\alpha_1 \alpha_2$ -Überlagerung ändert die Form der Linien, soweit sie für die Reduktionsfunktion von Bedeutung ist, nicht. Wir können daher das Ergebnis des vorhergehenden Punktes folgendermaßen allgemein formulieren: Die infolge der $\alpha_1 \alpha_2$ -Überlagerung sowie durch Teilchenkleinheit und Gitterverzerrungen verbreiterten Linien haben hinsichtlich weiterer Überlagerungen dieselbe Form, die eine Mittelform zwischen der Dispersionskurven- und Glockenkurvenform ist. Die Reduktionsfunktion für die Halbwertsbreite (als Meßbreite) bei dieser Form ist die für die Integralbreite der dreieckigen Form, wobei zahlenmäßig die gemessene Halbwertsbreite einzusetzen ist²⁾. Wir bezeichnen diese Form als allgemeine (Grundlinien-)Form, die Reduktionsfunktion als allgemeine Reduktionsfunktion. Bei rechteckiger Verteilung lautet sie nach (32a, b):

$$z = \frac{B_{\text{red}}}{B} \begin{cases} = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 - s/B}) & \text{für } s/B < 1 \\ \leq \frac{1}{2} & \text{,, } s/B = 1. \end{cases} \quad (68)$$

1) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin, J. Springer (1931).

2) Die Gültigkeit dieser Aussage für die Reduktion der $\alpha_1 \alpha_2$ -Überlagerung werden wir in Punkt 9 experimentell bestätigen.

Für die Reduktion des Blendeneinflusses ist hierbei

$$s = D \quad (68a)$$

zu setzen. Es darf, insbesondere für die Einzelberechnung von Teilchengröße und Gitterverzerrungen (s. Teil II) als ein glücklicher Umstand bezeichnet werden, daß die mathematisch nicht einfach zu beschreibende allgemeine Linienform bei gleichzeitigem Übergang zur Integralbreite in eine mathematisch so einfache Form übergeht. Dieses Verfahren wurde bereits früher, allerdings ohne Begründung seiner Zulässigkeit, von Brill¹⁾ bei der $\alpha_1\alpha_2$ -Reduktion und von Kochendörfer²⁾ bei der Blendengrößenreduktion und der Trennung von Teilchengrößen- und Verzerrungsverbreiterung angewandt.

Ist die Form einer Linie durch eine Überlagerung 1, z. B. infolge der Präparatgröße, gegenüber der allgemeinen Grundform wesentlich abgeändert, so ist die Reduktionsfunktion für eine weitere Überlagerung 2, z. B. infolge der von Null verschiedenen Blendengröße, von der allgemeinen Reduktionsfunktion verschieden, wie wir im vorhergehenden Punkt an den genannten Beispielen gesehen haben. Wenn aber, um bei diesen Beispielen zu bleiben, der Blendeneinfluß hinreichend klein ist, so gilt trotz der geänderten Gesamtlinienform für den Präparatgrößeneinfluß die allgemeine Reduktionsfunktion, denn die Grundlinie bezüglich dieser Überlagerung hat wegen der Kleinheit der Blendengröße die allgemeine Form³⁾. In der Reihenfolge Präparatgrößen-Blendengrößenreduktion kann also die allgemeine Reduktionsfunktion benutzt werden, in der umgekehrten Reihenfolge dagegen nicht. Ist jedoch auch die Blende sehr groß, so daß sie eine merkliche Abweichung der Linienform von der allgemeinen Form bewirkt, so kann die allgemeine Reduktionsfunktion bei beiden Reduktionen nicht angewandt werden. Hieraus ergeben sich für die Aufnahmeanordnungen bei Teilchengrößen- und Verzerrungsmessungen bestimmte Forderungen, auf die wir in Teil II zu sprechen kommen.

9. Die Reduktionsfunktion für die $\alpha_1\alpha_2$ -Überlagerung.

Wie wir gesehen haben sind die β -Linien vollständig aufgespalten, so daß die β_1 -Linien für sich allein messend erfaßt werden. Da diese Linien die allgemeine Grundform besitzen, so muß dasselbe für die α_1 -Linien zutreffen, da sie dieselben Verbreiterungsursachen besitzen. Daher muß auch

1) Siehe Fußnote 2 auf Seite 394.

2) Siehe Fußnote 2 auf Seite 393.

3) Ebenso gilt für die Blendengrößenreduktion der fokussierten Linien die allgemeine Reduktionsfunktion auch für große Blenden, obwohl die Form der Gesamtlinien wesentlich von der allgemeinen Grundform verschieden ist.

für die Reduktion des $\alpha_1 \alpha_2$ -Einflusses die allgemeine Reduktionsfunktion bestehen. Wir werden das im folgenden experimentell bestätigen.

Nach (67) ist die Breite der fokussierten β -Linien gleich ihrer physikalischen Breite. Je nachdem ob diese nun vorzugsweise durch die Teilchengröße Λ ($b \approx b_\Lambda$) oder durch die Gitterverzerrungen $\delta a/a$ ($b \approx b_\delta$) bestimmt ist, ist sie proportional zu $\lambda/\cos \vartheta$ oder zu $\lg \vartheta$ (s. Teil II; ϑ Reflexionswinkel, λ Röntgenwellenlänge). Im zweiten Fall hängt also die physikalische Breite b für einen festen Wert von ϑ nur vom Präparatzustand ab, muß also für die α - und β -Linien gleich groß sein. Da die physikalische Breite der α -Linien gleich der auf $\alpha = \alpha_1$ reduzierten Breite (B_{red}^1) ist so gilt dann unter Berücksichtigung von (67):

$$(B_{\text{red}}^1)_\alpha = b_\alpha = b_\beta = (B_{\text{red}})_\beta \quad (b \approx b_\delta) \quad (69a)$$

Im ersten Fall bestehen offenbar die Beziehungen:

$$(B_{\text{red}}^1)_\alpha = b_\alpha = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} b_\beta \quad (b \approx b_\Lambda) \quad (69b)$$

Nun sind nach früheren Messungen des Verf.¹⁾ die Gitterverzerrungen von 40% gewalztem Kupfer etwas kleiner als $\pm 0,2\%$. Mit diesem Wert ergeben sich die in Tabelle III eingetragenen Werte für die Verzerrungsbreite

$$b_\delta = 4 R \lg \vartheta \frac{\delta a}{a} \quad (70)$$

(s. Teil II). Diese sind also für die β -Linien (002) und (022) etwas größer als die Werte von B_{red}^2). Streng genommen können sie höchstens gleich groß sein, der Fehler rührt von einer kleinen Ungenauigkeit im benutzten Wert von $\delta a/a$ her. Wir ersehen daraus, daß die Breite dieser Linien durch die Gitterverzerrungen bestimmt ist, für sie also (69a) zutrifft, d. h. ihre Breite gleich der auf $D = 0$ und $\alpha = \alpha_1$ reduzierten Breite der α -Linien bei gleichen ϑ -Werten ist. Damit sind wir in der Lage, ihren Reduktionsfaktor

$$z_\alpha^1 = \frac{(B_{\text{red}}^1)_\alpha}{(B_{\text{red}})_\alpha} = \frac{(B_{\text{red}})_\beta}{(B_{\text{red}})_\alpha} \quad (71)$$

anzugeben.

1) U. Dehlinger und A. Kochendörfer, siehe Fußnote 2 auf Seite 393.

2) Für die nichtfokussierten β -Linien ist infolge des Präparatgrößeneinflusses im allgemeinen $B_{\text{red}} > b_\delta$. Bemerkenswert ist, daß für die (022)- β -Linie beide Breiten noch gleich groß sind, d. h. der Einfluß der Gitterverzerrungen gegenüber dem der Präparatgröße noch überwiegt. Darauf ist es zurückzuführen, daß diese Linie die allgemeine Grundform besitzt und für den Blendeneinfluß die allgemeine Reduktionsfunktion besteht. Bei der (111)- β -Linie überwiegt der Präparatgrößeneinfluß gegenüber dem der Gitterverzerrungen, ist jedoch noch so klein, daß diese Linie praktisch noch die allgemeine Grundform besitzt.

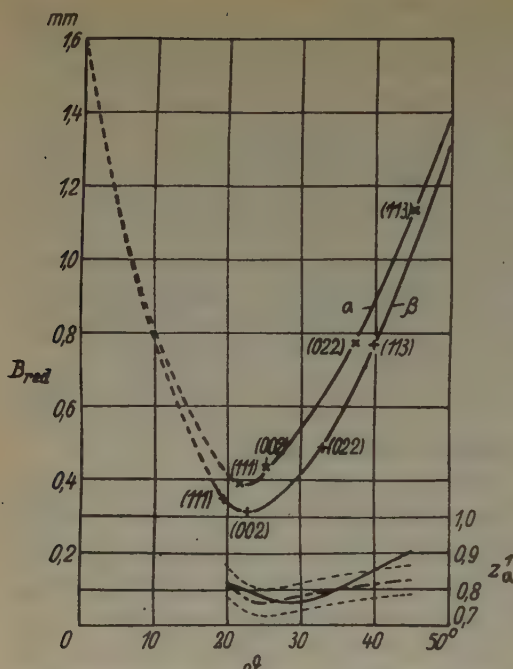


Fig. 12. Experimentell ermittelte reduzierte Breite B_{red} aus Fig. 10 in Abhängigkeit des Reflexionswinkels ϑ für die α -Linien (Meßpunkte \times) und β -Linien (Meßpunkte $+$) sowie damit nach (71) ermittelter Verlauf (ausgezogene Kurve) und nach (68) und (68b) mit den Werten von d_α aus Tabelle III berechneter Verlauf des Reduktionsfaktors z_α^1 der $\alpha_1 \alpha_2$ -Überlagerung mit ϑ . Die gestrichelten Kurven geben die Abweichungen von $\pm 5\%$ gegenüber der berechneten Kurve an.

Die strichpunktierte in Fig. 12 gibt den Verlauf des nach (68) mit

$$s = \frac{4}{3} d_\alpha; \quad B = (B_{\text{red}})_\alpha; \quad B_{\text{red}} = (B_{\text{red}}^1)_\alpha \quad (68b)$$

[nach (60b) mit $n = 2$] berechneten Reduktionsfaktors mit ϑ an. Wir sehen durch Vergleich mit der experimentell gewonnenen ausgezogenen Kurve, daß für die ϑ -Werte zwischen den β -Linien (002) und (022), für welche (69a) zutrifft, die experimentell erhaltenen und theoretisch berechneten Werte des Reduktionsfaktors innerhalb derselben Fehlergrenzen wie bei der Blendengrößenreduktion übereinstimmen und für die infolge der Präparatgröße zusätzlich verbreiterten Linien mit mehr rechteckiger Form in der

Zur Bestimmung der Werte der Linienbreiten bei gleichen Werten von ϑ wurden durch die Meßpunkte von $(B_{\text{red}})_\alpha$ und $(B_{\text{red}})_\beta$ -Kurven gelegt (Fig. 12). Die Kurven wurden über die ϑ -Werte der ersten Linien hinaus bis $\vartheta = 0$ gezeichnet. An dieser Stelle ist die Linienbreite durch Präparatgröße allein bestimmt, da sie wesentlich größer ist als die physikalische Breite; sie wurde durch ein Schattenbild des Präparats an der Austrittsöffnung der Kammer für den Primärstrahl zu etwa 1,6 mm bestimmt. Praktische Bedeutung für die Berechnung des Reduktionsfaktors ist diesen, in Fig. 12 gestrichelt gezeichneten Teilen der Kurven jedoch nicht beizumessen, hierfür müßten ihre Einzelwerte genauer bekannt sein. Sie wurden nur zur Vervollständigung des Gesamtbildes eingetragen.

erwarteten Weise voneinander abweichen. Für die (111)-Linie ist die Beeinflussung der Linienform durch die Präparatgröße noch so gering, daß auch für sie die Abweichung weniger als 5% beträgt, wie bei der Blendengrößenreduktion auch. Wenn auch der Umfang der zur Prüfung von (68) und (68b) zur Verfügung stehenden Meßergebnisse verhältnismäßig klein ist¹⁾, so zeigen die allgemeinen theoretischen Überlegungen in Verbindung mit den Ergebnissen über die Reduktion des Blendeneinflusses doch, daß auch für die Reduktion der $\alpha_1 \alpha_2$ -Überlagerung der nur noch durch Teilchenkleinheit und Gitterverzerrungen verbreiterten Linien die allgemeine Reduktionsfunktion in vollem Umfang gültig ist.

D. Zusammenfassung.

Zur Feststellung, welche Reduktionen an der durch verschiedene Faktoren (Blenden- und Präparatgröße, $\alpha_1 \alpha_2$ -Überlagerung usw.) beeinflußten Breite der Röntgenlinien anzubringen sind, um die durch Teilchengröße und Gitterverzerrungen allein bestimmte Breite zu erhalten, werden die Reduktionen für verschiedene in Betracht kommende Linienformen und Überlagerungen berechnet. Es ergibt sich, daß für jede Linienform und Verteilungsform der Überlagerungen eine Reduktionsfunktion besteht, welche das Verhältnis der Breite der Grundlinie zur Breite der Gesamtlinie in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Breite der Verteilung zur Breite der Gesamtlinie angibt. Die Reduktionsfunktionen der verschiedenen Linien- und Verteilungsformen sind teilweise sehr verschieden voneinander und werden auch wesentlich davon beeinflußt, ob die Linienbreite als Halbwertsbreite oder als Integralbreite definiert wird²⁾.

Um die zeitraubende Einzelberechnung der Reduktionsfunktionen verschiedener Verteilungsformen zu umgehen, wird eine vereinfachte, hinreichend genaue Berechnung der Funktionen bei stetiger Änderung der Verteilungsform zwischen zwei Grenzformen mit bekannten Funktionen durchgeführt. Neben den einfachen Überlagerungen werden mehrfache Überlagerungen, wie sie praktisch meist auftreten, untersucht.

Die durch Aufnahmen an einem 40% gewalzten Kupferplättchen bei veränderlicher, genau einstellbarer Spaltblende erhaltenen Reduktionskurven fallen für die Linien, welche nur durch Teilchenkleinheit, Gitterverzerrungen und $\alpha_1 \alpha_2$ -Überlagerung verbreitert sind, innerhalb $\pm 5\%$ zu-

1) Durch gleiche Messungen wie die vorliegenden bei anderen Einstellwinkeln des Präparats, also bei anderen Fokussierungslagen, könnte dieser Umfang auf alle θ -Werte ausgedehnt werden.

2) Gemessen wird stets die Halbwertsbreite; bei theoretischen Untersuchungen ist bisher aus Gründen der Einfachheit die Integralbreite zugrunde gelegt worden.

sammen. Die Kurven für die auch infolge der Präparatgröße verbreiterten Linien verlaufen außerhalb dieser Fehlergrenzen bei höheren Ordinatenwerten.

Durch Vergleich der experimentell erhaltenen mit den entsprechenden theoretischen Kurven wird festgestellt, daß die gemeinsame experimentelle Kurve der genannten Linien mit der theoretischen Kurve zusammenfällt, für welche die Linienform eine Mittelform zwischen der Dispersions- und Glockenkurvenform, die als allgemeine Grundform bezeichnet wird, ist. Es zeigt sich, daß deren Reduktionsfunktion, als allgemeine Reduktionsfunktion bezeichnet, zufällig mit derjenigen für die Integralbreite bei dreieckiger Linienform überstimmt, wenn diese Breite durch die Halbwertsbreite ersetzt wird. Die Abweichungen der Reduktionsfunktionen der infolge der Präparatgröße zusätzlich verbreiterten Linien von der allgemeinen Reduktionsfunktion sind mit den theoretisch zu erwartenden Abweichungen in Einklang.

Mit Hilfe der Breite der α - und β -Linien wird nachgewiesen, daß für die $\alpha_1 \alpha_2$ -Überlagerung in Übereinstimmung mit den theoretischen Forderungen die allgemeine Reduktionsfunktion besteht.

Im folgenden Teil II werden die sich hieraus für die experimentellen Verfahren zur Bestimmung von Teilchengröße und Gitterverzerrungen ergebenden Folgerungen hinsichtlich ihrer Genauigkeit und Grenzen untersucht.

Eingegangen am 23. Oktober 1943.

II. Die experimentellen Verfahren, ihre Genauigkeit und Grenzen¹⁾.

1. Einleitung und Inhaltsübersicht.

Die quantitative Bestimmung von Teilchengröße und Gitterverzerrungen aus der Breite der Röntgenlinien mit dem photographischen Aufnahmeverfahren²⁾ umfaßt fünf Arbeitsgänge, davon drei experimenteller, zwei auswertungstheoretischer Natur. Es sind dies: 1. Vorbereitungen zur Aufnahme (Präparatherstellung, Justierung der Aufnahmeanordnung) und Aufnahme selbst; 2. Entwicklung und Weiterbehandlung des Films;

1) Teil I, Die allgemeine Reduktionsfunktion, Z. Kristallogr. **105** (1944) 393 wird im folgenden als I zitiert. Hinweis auf Punkte und Gleichungen dieses Teils erfolgen durch Zufügen einer I zu den Nummern, z. B. Punkt 3, I; Gleichung (16, I).

2) s. Fußnote 4 auf S. 439.

3. Photometrierung der Linien und Messung ihrer Breite¹⁾; 4. Reduktion der gemessenen Breite auf die durch Teilchengröße und Gitterverzerrungen allein bestimmte physikalische Breite; 5. Einzelberechnung von Teilchengröße und Gitterverzerrungen aus der physikalischen Breite.

Mit den drei ersten Arbeitsgängen werden wir uns in Punkt 7 im Rahmen der Genauigkeitsuntersuchungen befassen.

Die verschiedenen möglichen Reduktionsfunktionen wurden in Teil I theoretisch erörtert und die in Wirklichkeit zutreffende experimentell bestimmt. Im vorliegenden Teil werden in den Punkten 3—5 die dort gewonnenen Erkenntnisse auf verschiedene Aufnahmeanordnungen (Präparat-formen) angewandt und in Punkt 7 die bisherigen Auswertungsverfahren im Hinblick auf diese Ergebnisse beurteilt.

Die Einzelberechnung von Teilchengröße und Gitterverzerrungen wird in Punkt 5 durchgeführt. Das früher vom Verf.²⁾ entwickelte Verfahren bleibt grundsätzlich bestehen, wird aber soweit ausgestaltet, daß das Probieren der Zerlegung der physikalischen Breite wegfällt und Teilchengröße und Gitterverzerrungen unmittelbar aus den Werten der Breite zweier Linien berechnet werden können.

In Punkt 6 wird die Bestimmung von Teilchengröße und Gitterverzerrungen von zwei Carbonyleisenpulvern beschrieben. Beide Pulver zeigen beträchtliche Gitterverzerrungen, die aber, wie in einem Falle nachgewiesen wird, durch Glühen im Stickstoffstrom beseitigt werden können, ohne daß sich die Teilchengröße dabei ändert. Diese Beispiele zeigen besonders eindringlich, daß von vornherein in keinem Falle gesagt werden kann, welche der beiden Größen allein oder vorwiegend verbreiternd wirkt, sondern dies erst als Ergebnis der genauen Auswertung festgestellt werden kann (vgl. hierzu Punkt 7).

Da erfahrungsgemäß häufig nicht beachtet wird, daß die Auswertung wesentlich von den Aufnahmebedingungen (insbesondere Primärstrahlbeschaffenheit und Form und Anordnung der Blende in der Kammer) abhängt³⁾, so wird die betrachtete Anordnung⁴⁾ in Punkt 2 unter Betonung der wichtigen Punkte beschrieben.

1) Unter Breite verstehen wir stets die in halber Höhe einer Linie gemessene Breite. Nur wenn es erforderlich, sie von der Integralbreite besonders zu unterscheiden, wird sie als Halbwertsbreite bezeichnet.

2) U. Dehlinger und A. Kochendörfer, Z. Kristallogr. **101** (1939) 134; Z. Metallk. **31** (1939) 231.

3) Klar ausgesprochen ist die Bedeutung dieser Bedingungen bei I. Hengstenberg und H. Mark, Z. Kristallogr. **69** (1928) 271.

4) Eine bereits abgeschlossene vergleichende Untersuchung der möglichen Anordnungen und Meßverfahren für die Linienintensität, die aus Raumgründen

2. Aufnahmeanordnung und Präparatformen.

Das Ziel jeder planvollen Aufnahmeanordnung zur Ermittlung von Teilchengröße λ und Gitterverzerrungen $\delta a/a$ aus der Breite der Röntgenlinien ist es, die zunächst zu bestimmende und der weiteren Auswertung zugrunde zu legende »physikalische Breite« b nach Möglichkeit unmittelbar, d. h. unbeeinflusst von äußeren, durch die Aufnahmeanordnung selbst bedingte Faktoren messen zu können. Da sich eine solche Beeinflussung aber nicht vollständig umgehen läßt, so dient als Planbild für die wirkliche Aufnahmeanordnung eine »ideale Anordnung«, bei welcher die Meßbreite B_0 unmittelbar gleich b ist. Das Bestreben geht dann dahin, einerseits der idealen Anordnung möglichst nahezukommen, um dadurch die äußeren Einflüsse möglichst kleinzuhalten und andererseits die Anordnung so zu gestalten, daß dann diese Einflüsse möglichst vollständig und genau eliminiert werden können, d. h. B_0 auf b reduziert werden kann.

Die physikalische Breite ist zunächst als Winkelbreite b_x folgendermaßen definiert: Fällt ein genau paralleler und monochromatischer Primärstrahl mit konstanter Intensität über den Querschnitt, darstellbar durch den Vektor \vec{s}_0/λ ($|\vec{s}_0| = 1$, λ Wellenlänge) auf ein ideal homogenes, in der Primärstrahlrichtung unendlich dünnes Präparat mit regellos orientierten Teilchen¹⁾, so weist der Sekundärstrahl \vec{s}/λ ($|\vec{s}| = 1$) eine allein durch λ und $\delta a/a$ bestimmte Divergenz auf. Bezeichnet χ den Abbeugungswinkel für eine bestimmte Richtung von \vec{s} , $I(\chi)$ die Intensität in dieser Richtung und \bar{I} den Maximalwert von I , so ist b_x gleich der Breite dieser Intensitätsverteilung, also

$$b_x = \chi_{i/s}^+ - \chi_{i/s}^-$$

wo $\chi_{i/s}^\pm$ die Lösungen der Gleichung $I(\chi) = \bar{I}/2$ sind. Führen wir wie in Teil I an Stelle der Winkelkoordinate χ die lineare Koordinate $\xi = R(\chi - \bar{\chi})$ ein, wo $\bar{\chi}$ der Wert von χ für $I = \bar{I}$ und R die Entfernung der Meßstelle der Intensität vom Präparat in Richtung von \vec{s} ist, so erhalten wir die im folgenden ausschließlich benutzte lineare Breite

$$b = \xi_{i/s}^+ - \xi_{i/s}^- = R b_x, \quad (1)$$

wo $\xi_{i/s}^\pm$ die $\chi_{i/s}^\pm$ entsprechende Bedeutung besitzen.

hier nicht erfolgen kann, wird später veröffentlicht. Die betrachtete Anordnung ist vor den andern durch Einfachheit im Aufbau und in der Justierung, durch günstige Intensitätsverhältnisse und einen weiten Anwendungsbereich ausgezeichnet.

1) D. h. es soll in jedem beliebig kleinen Volumelement bereits die gesamte Orientierungsmannigfaltigkeit der Teilchen vorhanden sein und in allen Volumelementen in gleicher Weise.

Die betrachtete ideale Anordnung, die der bekannten Anordnung von Seemann und Bohlin entspricht, zeigt Fig. 1. Durch die am Umfang einer kreisförmigen Kammer mit dem Halbmesser ρ angebrachte ideale Punktblende B tritt der genau monochromatische, in der Ebene senkrecht zur Kammerachse (Bildebene in Fig. 1) liegende (also flächenhafte) und in dieser Ebene divergente Primärstrahl auf das unendlich dünne, längs eines Stücks des Kammerumfangs angebrachte Präparat. Die von den verschiedenen Präparatpunkten unter gleichem Abbeugungswinkel χ reflektierten Strahlen treffen dann bekanntlich in einem auf dem Kammerumfang liegenden Fokussierungspunkt F zusammen, wobei der Umfangswinkel der Sehne BF gleich $\pi - \chi$ ist. Legen wir einen idealen Film, d. h. einen Film mit unendlich feinem Korn und frei von Sekundärerscheinungen (z. B. Photoelektronen) längs des Kammerumfangs, so messen wir längs des Äquators desselben (Schnittlinie mit der Primärstralebene) durch Photometrieren mit einem unendlich dünnen Photometerspalt unmittelbar die oben bezeichnete Intensitätsverteilung $I = I(\xi)$; die Anordnung ist also ideal.

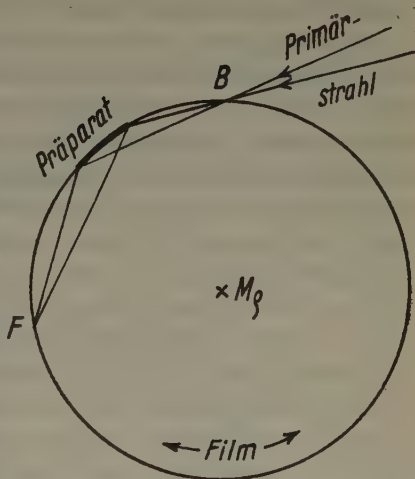


Fig. 1. Ideale Aufnahmeanordnung bei gleichzeitiger Fokussierung aller Linien.

Ihre näherungsweise Verwirklichung hat offenbar in der Weise zu erfolgen, daß die bisher als unendlich klein angenommenen, in Wirklichkeit notwendig von Null verschiedenen Abmessungen, möglichst klein gewählt werden. Zunächst wollen wir von den Ausdehnungen von Blende, Primärstrahl und Photometerspalt senkrecht zur Äquatorebene absehen¹⁾ und nur Abweichungen gegenüber der idealen Anordnung in dieser Ebene ins Auge fassen, das sind Blendenbreite, Präparatdicke und Filmdicke. Zu diesen, die Linienbreite beeinflussenden geometrischen Faktoren kommt noch die spektrale Zusammensetzung des Primärstrahls. Von dieser stört das kontinuierliche Spektrum im allgemeinen nicht, da es bei den gewöhnlich auftretenden Teilchengrößen keine einzelnen Punkte, sondern einen

1) Wir werden weiter unten sehen, daß diese Abmessungen unter normalen Verhältnissen nur einen so geringen Einfluß besitzen, daß dieser vernachlässigt werden darf.

messer R . Fokussierung findet nunmehr nur dann und nur für einen bestimmten Abbeugungswinkel χ^1) statt²⁾, wenn das Präparat so eingestellt ist, daß der durch dasselbe gehende, in der Äquatorebene gelegene Fokussierungskreis die Blende trifft. Der Anstellwinkel α , d. i. der Winkel zwischen der Tangente an das Präparat in M und der Primärstrahlrichtung BM ist gleich dem Reflexionswinkel $\vartheta = \chi/2$. In der Fokussierungslage findet also symmetrische Reflexion bezüglich der Präparatoberfläche statt.

Die Fokussierung aller Linien bei einer Aufnahme ist also auf diese Weise nicht möglich. Hierzu ist vielmehr für jede Linie eine besondere Einstellung und Krümmung des Präparats erforderlich. Diese unterschiedliche Formgebung ist sehr umständlich und kann in vielen Fällen, z. B. bei gewalzten Blechen, die ohne weitere Formgebung untersucht werden sollen, gar nicht durchgeführt werden. Es ist daher für die praktische Anwendung des Verfahrens von entscheidender Bedeutung, daß das Präparat durch ein Stück der Tangentialebene des Kreiszylinders ersetzt werden kann, wenn nur seine Breite $2r$ klein gegenüber dem Kammerhalbmesser R ist, denn dann wird, wie die Rechnung ergibt³⁾ und wie man auch unmittelbar anschaulich erkennt, der Einfluß des dadurch bedingten Fokussierungsfehlers auf die Linienbreite klein von zweiter Ordnung in (r/R) und darf gegenüber den Meßfehlern und den Ungenauigkeiten bei der Reduktion der genannten Einflüsse erster Ordnung vernachlässigt werden. Ebenfalls klein von dieser Größenordnung sind unter normalen Verhältnissen die Einflüsse folgender Faktoren: der Ausdehnungen D' der Blende und h des angestrahlten Präparatbereichs senkrecht zur Äquatorebene (für D' , $h \leq 2r$), der Präparatdicke d bzw. bei stark absorbierenden Substanzen der Eindringtiefe des Primärstrahls (für $d \ll 2r$), der Filmdicke sowie der Höhe des Photometerspalts. Wir sehen von ihnen bei der Aufstellung der Reduktionsfunktionen durchweg ab⁴⁾. Die Wirkung der im Film ausgelösten Photoelektronen ist zwar im allgemeinen ver-

1) χ bezeichnet hier und im folgenden nicht mehr den laufenden Abbeugungswinkel innerhalb einer Linie, sondern den nach der Bragg'schen Formel sich ergebenden Abbeugungswinkel der Linie. In entsprechender Weise gibt $\vartheta = \chi/2$ den Reflexionswinkel der Linie an.

2) Da Fokussierungskreis und Filmäquator nicht zusammenfallen, so besteht die Fokussierung streng genommen nicht für alle Punkte einer Linie, sondern nur für einen von ihr. Von dem unter normalen Verhältnissen sehr kleinen Einfluß dieser Fokussierungsungenauigkeit sehen wir ab, sprechen also von einer fokussierten Linie schlechthin.

3) A. Kochendörfer, Z. Kristallogr. 97 (1937) 469. S. auch Abschnitt 3c.

4) Eine Abschätzung ihrer Größe wird in einer späteren Mitteilung durchgeführt werden.

nachlässigbar klein, kann jedoch unter Umständen einen merklichen Einfluß besitzen und ist daher neben den genannten Faktoren grundsätzlich zu berücksichtigen. Schließlich kommt zu diesen noch die Photometerspaltbreite hinzu.

Das fokussierende Plattenverfahren wurde erstmals vom Verf.¹⁾ angewandt, als sich die Notwendigkeit ergab, auch die Breite der sehr schmalen ersten Linien wenig verformter Metalle bei der Auswertung zu benutzen. Bei den früheren Untersuchungen²⁾ wurden unter sonst gleichen Verhältnissen die Präparate im allgemeinen kreiszylindrisch genommen, da sich diese Form bei den vorzugsweise untersuchten Pulvern mit Hilfe eines dünnen Röhrchens leicht herstellen ließ. Eine Fokussierung der von den verschiedenen Präparatpunkten unter gleichem Winkel abgelenkten Strahlen findet dann nicht mehr statt und zu den bisherigen Faktoren erster Ordnung tritt die Größe und das Absorptionsvermögen des Präparats hinzu. Ihr Einfluß ist gegenüber den andern im allgemeinen überwiegend und begrenzt die Anwendung des Verfahrens nach großen Teilchen hin sehr stark (vgl. Punkt 7). Um die rechnerischen Verhältnisse möglichst übersichtlich zu gestalten, wurden bisher nur die idealen Grenzfälle eines vollkommen absorbierenden und eines vollkommen durchlässigen Präparats, die sich, erforderlichenfalls durch Verwendung eines Bleikerns bzw. durch Zumischen von Korkpulver mit hinreichender Näherung verwirklichen lassen³⁾, betrachtet. Wir beschränken uns bei der Aufstellung der Reduktionsfunktionen für den Präparatgrößeneinfluß ebenfalls auf diese Fälle. Auf die Möglichkeit der Reduktion bei beliebig absorbierenden Stoffen werden wir in Punkt 4 bei der Betrachtung des Jonesschen Verfahrens zu sprechen kommen.

3. Reduktion der Meßbreite auf die physikalische Breite bei Einzelreduktion der Einflüsse.

a) Reihenfolge der Einzelreduktionen. Die Faktoren mit maßgebendem Einfluß auf die Linienbreite sind nach den Ausführungen in Punkt 2:

Die Photometerspaltbreite p .

Die Reichweite l der im Film ausgelösten Photoelektronen.

Der Abstand s_α der α_1 - und α_2 -Komponenten nicht getrennter α -Linien.

Die Präparatgröße $2r$. Bei ebenen Präparaten ist $2r$ die Breite, bei runden Präparaten der Durchmesser.

1) S. Fußnote 2 auf S. 439.

2) S. Fußnoten 1—3 auf S. 450.

3) S. Fußnote 3 auf S. 450. Vgl. auch die zusammenfassenden Berichte von R. Fricke, Z. Elektrochem. **46** (1940) 491; Kolloid-Z. **96** (1941) 211.

Die Blendengröße D . Bei Spaltblenden ist D die Breite, bei Rundblenden der Durchmesser.

Die natürliche Spektrallinienbreite $\Delta\lambda/\lambda$.

Ihre Reduktion hat in der angegebenen Reihenfolge zu geschehen, die sich folgendermaßen ergibt: Wird ein Faktor zeitlich nach bestimmten andern Faktoren wirksam, so ist sein Einfluß vor dem der andern zu reduzieren, denn die Grundlinie (s. Abschnitt 3a, I) ist dann begrifflich eindeutig bestimmt als die durch die andern Faktoren beeinflusste Linie. Damit ist die Reihenfolge der beiden ersten Faktoren gegeben. Sind dagegen mehrere Faktoren gleichzeitig wirksam, wie die folgenden Faktoren bei der Entstehung der reflektierten Strahlung im Präparat, so ist die Reihenfolge ihrer Reduktion zunächst willkürlich, da dann für einen Faktor Grundlinie und Verteilung begrifflich nicht eindeutig bestimmt, sondern beliebig wählbar sind. Da sich nun nach den Ausführungen in Teil I die Reduktionsfunktion eines Einflusses bei Vertauschung zweier Reduktionen gegenüber der bei der ursprünglichen Reihenfolge bestehenden Funktion im allgemeinen Falle ändert, so wäre dann bei beliebiger Reduktionsfolge eine bestimmte, von dieser Folge sowie der Art und Größe der übrigen Einflüsse abhängige Reduktionsfunktion anzuwenden und die praktische Durchführung der Reduktion außerordentlich umständlich. Der Grund liegt darin, daß durch einen Einfluß die Linienform im allgemeinen abgeändert wird, und zwar um so mehr, je größer und je »rechteckiger« er ist. Aus diesem Grunde sind die genannten Einflüsse zunächst in der Reihenfolge ihrer normalerweise abnehmenden Größe geordnet, mit Ausnahme des Einflusses der $\alpha_1\alpha_2$ -Überlagerung, der bei nichtfokussierender Anordnung im allgemeinen kleiner ist als der Präparatgrößeneinfluß. Wie eine nähere Untersuchung an Hand der Ergebnisse von Teil I ergibt, sind dann unter normalen Verhältnissen die beiden letzten Faktoren von so geringem Einfluß auf die Linienform, daß für diese und noch für den Präparatgrößeneinfluß praktisch die für die durch Teilchengröße und Gitterverzerrungen allein beeinflusste Linie (mit der physikalischen Breite) in Punkt 7 von Teil I nachgewiesene allgemeine Grundlinienform bestehen bleibt. Damit sind nach den Ergebnissen dieses Punktes die Reduktionsfunktionen für diese Einflüsse identisch mit denen für die Integralbreite¹⁾ bei dreieckiger Grundlinienform und der den Einflüssen zukommenden Verteilungen. Bei fokussierender Anordnung, bei welcher der Präparat-

1) In Teil I wurden die Halbwertsbreiten mit lateinischen, die Integralbreiten mit den entsprechenden griechischen Buchstaben bezeichnet. Es sind somit die für letztere abgeleiteten Gleichungen zu benutzen, in ihnen aber die griechischen durch die lateinischen Buchstaben zu ersetzen. Das ist im folgenden zu beachten.

größeneinfluß wegfällt, gilt dasselbe auch für alle vorhergehenden Einflüsse. Bei nichtfokussierender Anordnung dagegen wird die Linienform durch den Präparatgrößeneinfluß wesentlich gegenüber der allgemeinen Grundlinienform abgeändert. Man könnte daher zunächst daran denken, die Reduktion des Präparatgrößeneinflusses vor der des Einflusses der $\alpha_1\alpha_2$ -Überlagerung durchzuführen. Dieses Vorgehen führt aber zu ungenauen Ergebnissen und zwar deshalb, weil die $\alpha_1\alpha_2$ -Überlagerung diskontinuierlich ist¹⁾. Man muß daher die angegebene Reihenfolge bestehen lassen und eine gewisse Ungenauigkeit in der Reduktion des Einflusses der $\alpha_1\alpha_2$ -Überlagerung in diesen Fällen in Kauf nehmen. Diese ist jedoch nicht allzu groß, da die Reduktionsfunktion dieser Überlagerung gegenüber einer Abänderung der Grundlinienform verhältnismäßig wenig empfindlich ist²⁾. Die bei der Reduktion der beiden ersten Faktoren dann begangenen Fehler sind nicht bedeutend, da ihre Einflüsse unter normalen Verhältnissen stets sehr klein sind.

b) Die allgemeinen Reduktionsfunktionen. Das allgemeine Ergebnis von Teil I lautet: Ist B die Breite der durch einen betrachteten Faktor beeinflussten Linie (Gesamtlinie), B_{red} die Breite der Linie, die beeinflusst wird (Grundlinie) und s die Breite der Verteilung, so besteht eine Reduktionsfunktion der Form:

$$z = \frac{B_{\text{red}}}{B} = f\left(\frac{s}{B}\right). \quad (2a)$$

Bekannte Meßgrößen sind B und s , berechenbar nach (2a) ist

$$B_{\text{red}} = z \cdot B. \quad (2b)$$

Die Reduktionsfunktion der allgemeinen Grundlinienform für die Verteilungsgruppe (43, I) ist nach (44a, b; I), (45a, b; I) und (46, I):

$$z = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 - s/B}) - \frac{\gamma}{2} (1 - \sqrt{1 - s/B}) \quad (3a)$$

mit

$$\gamma = \frac{2(1 - \mu_s)^2}{2 - \mu_s}, \quad (3b)$$

wo der »Formfaktor« μ_s die Form der Grundlinien in ihrem oberen Teil bestimmt. Insbesondere wird mit $\mu_s = 1$ bzw. $\gamma = 0$:

$$z \begin{cases} = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 - s/B}) & \text{für } s/B < 1 \\ \leq \frac{1}{2} & \text{für die rechteckige Verteilung, } s/B = 1 \end{cases} \quad (4)$$

1) Der ziemlich umfangreiche Nachweis kann hier aus Raumgründen nicht erbracht werden; er erfolgt in einer späteren Mitteilung.

2) F. W. Jones, Proc. Roy. Soc. Lond. [A] 166 (1938) 16.

mit $\mu_s = 2/3$ bzw. $\gamma = 1/6$:

$$z \begin{cases} = \frac{1}{12} (5 + 7\sqrt{1-s/B}) & \text{für } s/B < 1 \\ \leq \frac{5}{12} & \text{,, } s/B = 1 \end{cases} \quad \text{für die elliptische Verteilung} \quad (5)$$

und mit $\mu_s = 0$ bzw. $\gamma = 1$

$$z = \sqrt{1-s/B} \quad \text{für } s/B \leq 1 \quad \text{für die nahezu dreieckige Verteilung.} \quad (6)$$

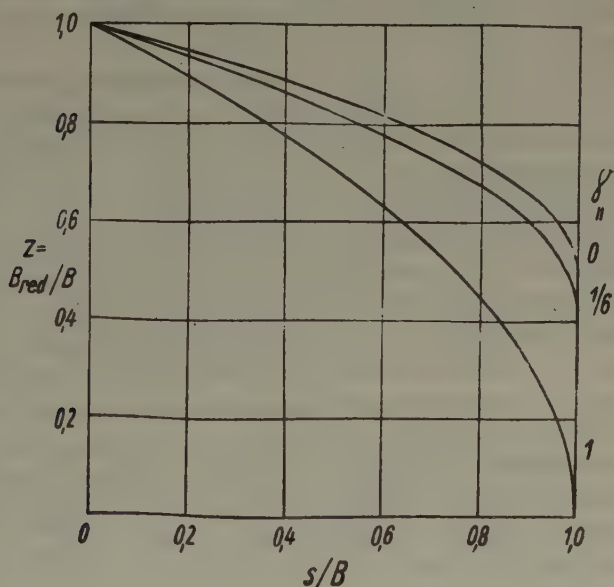


Fig. 3. Reduktionskurven bei rechteckiger ($\gamma = 0$), elliptischer ($\gamma = 1/6$) und nahezu dreieckiger ($\gamma = 1$) Verteilung, berechnet nach (4) — (7).

Der Verlauf von z mit s/B für diese drei Verteilungen, die im folgenden häufig auftreten, ist in Fig. 3 gezeichnet.

c) Die Reduktionsfunktionen der einzelnen Einflüsse. Die nach der Vornahme einer Reduktion erhaltene reduzierte Breite B_{red} bezeichnen wir durch Anfügen des Zeichens, welche die Größe des Einflusses angibt, als Index, z. B. B_{red}^D , die unmittelbare Meßbreite mit B_0 . Wegen der festgelegten Reihenfolge der Reduktionen ist die Bezeichnung eindeutig.

Ehe wir die einzelnen Funktionen angeben, ist auf folgenden Punkt hinzuweisen: Voraussetzung zur Aufstellung einer Reduktionsfunktion ist u. a. die Kenntnis der Verteilungsform der Grundlinien im Einzelfall. Diese hängt nun zum Teil von Faktoren ab, die der Experimentator nicht

beeinflussen kann, insbesondere für den Präparatgrößeneinfluß von der Intensitätsverteilung im Primärstrahl. Diese von der Brennfleckbeschaffenheit abhängige Verteilung läßt sich in allgemeiner Weise gar nicht erfassen, ja nicht einmal im Einzelfall genau beschreiben und kann sich außerdem während einer Aufnahme in unregelmäßiger, nicht kontrollierbarer Weise ändern. Man muß daher der Rechnung eine bestimmte idealisierte Annahme zugrundelegen, für welche die Wahrscheinlichkeit, in Wirklichkeit mindestens mit ausreichender Näherung zuzutreffen, relativ groß ist. Diese Annahme besteht nun allgemein, häufig ohne daß sie als problematisch erkannt wurde, darin, daß die Intensitätsverteilung gleichmäßig ist und es ist zu erwarten, daß sie bei einer nicht zu lange im Betrieb befindlichen Röhre hinreichend erfüllt ist. Tatsächlich wird diese Erwartung durch Lochblendenaufnahmen des Primärstrahls im allgemeinen auch bestätigt, jedoch können auch Ausnahmen auftreten und insbesondere genügen oft kurze Betriebszeiten, um Brennfleckunregelmäßigkeiten hervorzurufen, welche eine ganz ungleichmäßige Intensitätsverteilung im Primärstrahl zur Folge haben. Diese Ungleichmäßigkeiten wirken sich auf die Verteilungsdichte bei den nichtfokussierenden Anordnungen in starkem Maße aus, während sie bei der fokussierenden Anordnung keine Rolle spielen, da bei der Summation von Einzellinien gleicher Breite, die sich an einer Stelle befinden, die Breite der Gesamtlinie nicht von der Intensität der Einzellinien abhängt. Es ist daher allgemein unerläßlich, sich vor jeder Aufnahme zu überzeugen, ob die in der Rechnung zugrunde gelegten Voraussetzungen in Wirklichkeit auch erfüllt sind. Wegen ihrer Bedeutung werden wir sie im folgenden bei jedem Einfluß besonders hervorheben¹⁾.

Photometerspaltbreite p .

Voraussetzungen: Die Ränder des Spaltes sind parallel. Die Spaltfläche ist gleichmäßig ausgeleuchtet, d. h. die auf die Meßstelle (lichtelektrische Zelle, Thermoelement) auftreffende Lichtintensität ist bei konstanter Filmschwärzung proportional zur Spaltbreite. Die durchgelassene Lichtintensität ist proportional zur Schwärzung. Der Ausschlag des Meßinstruments (Elektrometer, Galvanometer) in Abhängigkeit von der Lichtintensität ist so weitgehend linear, daß er bei ungleichmäßiger Filmschwärzung in dem vom Spalt erfaßten Gebiet bis auf praktisch belanglose Abweichungen (im Vergleich zu den Meßfehlern) proportional

1) Selbstverständliche Voraussetzungen, wie genaue Justierung der Photometeroptik und der Aufnahmeanordnung werden dabei nicht berücksichtigt.

zur mittleren Filmschwärzung des Gebiets ist¹⁾. Im allgemeinen sind diese Voraussetzungen erfüllt.

Unter diesen Voraussetzungen bewirkt die Photometerspaltgröße eine kontinuierliche Überlagerung mit rechteckiger Verteilung. Es ist daher die Reduktionsfunktion (4) anzuwenden mit

$$B = B_0; B_{\text{red}} = B_{\text{red}}^p; s = p, \quad (7)$$

wo B_0 die unmittelbare Meßbreite ist. Die Kurve $\gamma = 0$ in Fig. 3 gibt den Verlauf der Reduktionsfunktion an.

Reichweite l der im Film ausgelösten Photoelektronen.

Dieser Einfluß wurde bereits früher vom Verf.²⁾ untersucht. Die Reduktion läßt sich in diesem Falle nicht durch eine einfache Funktion beschreiben. Der Reduktionsfaktor ist jedoch bei den üblicherweise benutzten Strahlungsarten (weicher als $AgK\alpha$) und den auftretenden Linienbreiten so gering, daß er vernachlässigt werden kann. Nur bei ausnahmsweiser Verwendung sehr harter Strahlung kann er merklich werden und ist dann nach den in der genannten Arbeit angegebenen Beziehungen zu reduzieren. Unter normalen Verhältnissen ist also:

$$B'_{\text{red}} = B_{\text{red}}^p. \quad (8)$$

Abstand s_α der Dublett Komponenten nicht getrennter α -Linien.

Voraussetzung: Das Verhältnis der Maximalintensitäten beider Komponenten beträgt $1:n$. Im allgemeinen kann man $n = 2$ setzen, doch kommen auch Fälle vor, in denen n von diesem Wert merklich abweicht, wie wir in Punkt 6 sehen werden. Wir geben daher die allgemeinen Beziehungen an.

Unter dieser Voraussetzung ist nach (59a, I) die Reduktionsfunktion (4) anzuwenden mit

$$B = B'_{\text{red}}; B_{\text{red}} = B_{\text{red}}^\alpha; s = s'_\alpha = \frac{4}{n+1} s_\alpha \text{ für } \frac{s'_\alpha}{B'_{\text{red}}} \leq \frac{4n}{(n+1)^2}. \quad (9a)$$

s_α ergibt sich durch Differentiation der Bragg'schen Gleichung zu

$$s_\alpha = 2 R \frac{\lambda_{\alpha 2} - \lambda_{\alpha 1}}{\lambda_\alpha} \operatorname{tg} \vartheta_\alpha. \quad (9b)$$

1) Über größere Schwärzungsunterschiede, welche der Spalt nicht auf einmal erfäßt, kann dabei wohl eine merkliche Nichtlinearität zwischen Ausschlag und Schwärzung zustandekommen. Zur richtigen Breitenmessung ist es dann erforderlich, die gemessenen Ausschläge mit Hilfe einer Eichkurve in schwärzungsproportionale Ausschläge umzurechnen.

2) A. Kochendörfer, Physik. Z. 43 (1942) 313.

Für $n = 2$ wird insbesondere:

$$s'_\alpha = \frac{4}{3} s_\alpha \quad \text{für} \quad \frac{s'_\alpha}{B_{\text{red}}^2} \leq \frac{8}{9}. \quad (9a')$$

Die Kurve $\gamma = 0$ in Fig. 3 gibt den Verlauf der Reduktionsfunktion an.

Für $s'_\alpha/B_{\text{red}}^2 > 4n/(n+1)^2$ ist das Dublett soweit aufgespalten, daß man die Gesamtlinie in der in Fig. 6 angegebenen Weise in die beiden Teillinien zerlegen und B_{red}^α unmittelbar messen kann. Die Zerlegung ist so durchzuführen, daß die Einzellinien symmetrisch zu ihren äußeren, gegenseitig nicht beeinflussten Ästen bezüglich ihrer Mittellinien verlaufen und beide dieselbe Breite besitzen.

Präparatgröße $2r$.

Die Präparatgröße ist der Faktor, dessen Einfluß zuerst und allein berücksichtigt wurde. Scherrer¹⁾ hat angenommen, daß bei runden, nichtabsorbierenden Stäbchen der Halbmesser r additiv zur reduzierten Breite hinzukommt. v. Laue²⁾ hat dann in einer genauen Rechnung gezeigt, daß das nicht der Fall ist und mit dieser Rechnung den Weg für die Behandlung der übrigen Präparatformen gewiesen, die insbesondere von Brill und Mitarbeitern³⁾ für das absorbierende Stäbchen und vom Verf.⁴⁾ für das ebene Plättchen durchgeführt wurden. Bei allen diesen Berechnungen wurde dem Vorschlag von v. Laue entsprechend die wirkliche Grundlinienform durch die Dispersionskurvenform angenähert und für die Breite die Integralbreite benutzt. Ferner wurde angenommen, daß die Verbreiterung außerdem nur durch die Kleinheit der Teilchengröße Δ verursacht sei und dementsprechend wurden an Stelle der Beziehungen für die reduzierte Breite unmittelbar die Endformeln für Δ abgeleitet. Das letztere Vorgehen ist nicht zulässig, da man in keinem Falle von vornherein sagen kann, ob nicht doch merkliche Gitterverzerrungen vorliegen (vgl. die Beispiele in Punkt 6). Die so erhaltenen Beziehungen sind also für die Berechnung von Δ grundsätzlich nicht brauchbar, könnten aber für die Berechnung der reduzierten Breite benutzt werden (indem man vermittels der Beziehung zwischen Δ und B_{red} letztere in die angegebenen Formeln einführt), sofern die bei ihrer Ableitung zugrunde gelegte Annahme über die Linienform tatsächlich mit hinreichender Näherung zutrifft. Wir haben nun in Teil I experimentell bewiesen, daß das nicht der Fall ist,

1) P. Scherrer, in R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig. O. Spamer (1920).

2) M. v. Laue, Z. Kristallogr. **64** (1926) 115.

3) R. Brill, z. T. mit H. Pelzer, Z. Kristallogr. **68** (1928) 387; **74** (1930) 147; **95** (1936) 455.

4) A. Kochendörfer, Z. Kristallogr. **97** (1937) 469.

sondern die als allgemeine Grundform bezeichnete Zwischenform zwischen der Glockenkurven- und Beugungskurvenform als Näherung geeignet ist. Da diese bei gegebener Verteilungsfunktion eine Reduktionsfunktion ergibt, die wesentlich von der bei ersterer Form erhaltenen Funktion verschieden ist, so ist eine Berichtigung der bisherigen Reduktionsfunktionen erforderlich, welche wir im folgenden durchführen¹⁾.

Für den Fall, daß keine Teilchengrößenverbreiterung vorliegt, also $\Delta = \infty$ ist, geben die früheren Formeln die richtige Breite an, denn dann spielt die Linienform keine Rolle mehr. Diese Breite ist offenbar die durch die Präparatgröße und Form bedingte Verteilungsbreite, also in unserer Bezeichnungsweise B_{red}^f . Sie könnte unmittelbar gemessen werden, wenn es möglich wäre, alle andern Einflußfaktoren zu beseitigen. Dann würde der Primärstrahl in jedem Volumelement des angestrahlten Bereichs nach den Gesetzen der geometrischen Optik unter dem Bragg'schen Winkel reflektiert. Auf diese Weise läßt sich die Verteilungsbreite leicht berechnen²⁾. Zu diesem Zweck müssen wir zunächst die Lage eines Linienpunktes bezüglich einer festen Richtung, für welche wir BM (Fig. 2) wählen, angeben. Bezeichnen wir die Lage eines Präparatpunktes P durch die Entfernung x von M und den Anstellwinkel κ eines durch ihn gelegten Plättchens oder durch den Winkel ε unter dem PM von der Blende aus gesehen erscheint (Fig. 2), so ergibt eine einfache trigonometrische Rechnung in erster Näherung (vgl. Punkt 2):

$$\chi_M - \chi = \frac{x}{R} (\sin \kappa - \sin (\chi - \kappa)) \quad (10a)$$

$$= \varepsilon (1 + \cos \chi) - \sin \chi \sqrt{\left(\frac{x}{R}\right)^2 - \varepsilon^2}. \quad (10b)$$

Dabei ist χ der feste Abbeugungswinkel der Linie, χ_M der mit x und κ bzw. ε veränderliche Abbeugungswinkel bezüglich der Bezugsrichtung BM . Wir wenden nun diese Beziehungen auf die betrachteten Präparatformen an, wobei wir unter dem Begriff Form neben der geometrischen Form auch das Absorptionsvermögen mit einschließen.

1) Kürzlich beendete ausführliche vergleichende Messungen von G. Weitbrecht und R. Fricke (Veröffentlichung erfolgt in Z. anorg. Chem.) haben bei Anwendung der folgenden Reduktionsfunktionen bei allen Präparatformen innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Teilchengrößenwerte ergeben, bei Benutzung der früheren Formeln dagegen die erwarteten Unterschiede gezeigt.

2) Die Neuberechnung ist für das absorbierende Stäbchen erforderlich, da bei der Ableitung der früheren Teilchengrößenformel von Brill ein Fehler unterlaufen ist (s. u.). Aus den hierzu benötigten Beziehungen (10a, b) ergeben sich unmittelbar auch die Formeln für die andern beiden Präparatformen.

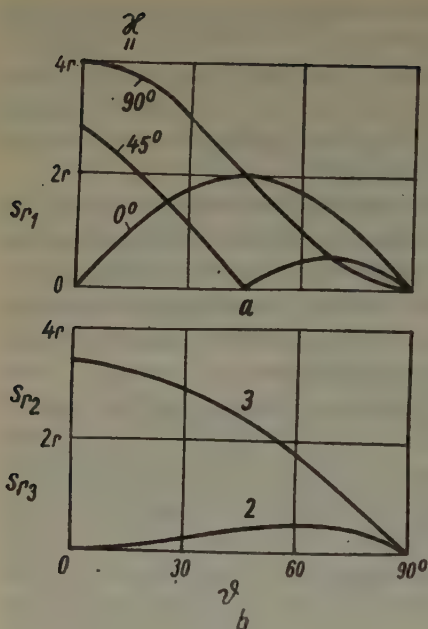


Fig. 4. Verlauf der Präparatgrößenbreite s_r mit dem Reflexionswinkel φ für plattenförmige Präparate bei den angegebenen Werten des Anstellwinkels χ [Teilbild a, $s_r = s_{r1}$, berechnet nach (11a)] und für runde absorbierende bzw. nichtabsorbierende Präparate [Teilbild b, $s_r = s_{r2}$ bzw. $= s_{r3}$, berechnet nach (12a) bzw. (13a)].

zwischen den Grenzen $-r$ und $+r$ veränderlich. Da innerhalb dieses Bereichs zu jedem x ein eindeutig bestimmter Wert von χ_M gehört, so ist die Verteilung rechteckig und hat die Breite¹⁾:

$$s_{r1} = R |(\chi_M - \chi)_{x=r} - (\chi_M - \chi)_{x=-r}| = 2r |\sin \chi - \sin(\chi - \kappa)| \quad (11a)$$

1) Man kann (11a) auch in folgender Weise anschaulich ableiten: Bei paralleler Primärstrahlung ist die Verteilung offensichtlich rechteckig und hat die Breite $2r \sin(\chi - \kappa)$ des Sekundärstrahls. Geht man zu divergenter Strahlung über, so erfährt die ursprüngliche Verteilung eine homogene Stauchung, die Randpunkte wandern dabei um die Primärstrahlbreite $2r \sin \chi$ nach innen, wobei sie sich für $\chi < 2\kappa$ zunächst treffen und dann wieder auseinandergehen. Als Breite ergibt sich somit der absolute Betrag der Differenz der genannten Breiten, in Übereinstimmung mit (11a).

Voraussetzungen für alle drei Präparatformen: Der von der (hinsichtlich der Reduktion des Präparatgrößeneinflusses als punktförmig anzusehenden) Blende ausgehende divergente Primärstrahl hat über den ganzen vom Präparat ausgeblendeten Divergenzbereich eine konstante Intensität und ist flächenhaft in dem in Punkt 2 bezeichneten Sinne. Der Präparatzustand ist hinsichtlich der Teilchenorientierungen in allen physikalisch kleinen Volumelementen derselbe, es besteht also keine Textur. (Über den Einfluß einer solchen vgl. Punkt 7.)

Ebenes Präparat.

Besondere Voraussetzung: Das Präparat ist dünn in dem in Punkt 2 bezeichneten Sinne oder so stark absorbierend, daß das für die reflektierende Oberflächenschicht zutrifft.

Unter den gemachten Voraussetzungen ist in (10a) κ fest und x

in Übereinstimmung mit der Beziehung, die sich aus der früheren Teilchengrößenformel¹⁾ mit $\eta \sim 1/\Lambda = 0$ ergibt. Insbesondere wird

$$s_{r1} = 0 \quad \text{für} \quad \chi = 2\kappa. \quad (11a')$$

Es besteht dann Fokussierung. Der Verlauf von s_{r1} mit $\vartheta = \chi/2$ ist in Fig. 4a für drei Werte von κ gezeichnet.

Infolge der rechteckigen Verteilung ist die Reduktionsfunktion (4) anzuwenden mit

$$B = B_{\text{red}}^{\alpha}; \quad B_{\text{red}} = B_{\text{red}}^{\epsilon}; \quad s = s_{r1}. \quad (11b)$$

Die Kurve $\gamma = 0$ in Fig. 3 gibt den Verlauf der Reduktionsfunktion an.

Rundes absorbierendes Präparat.

Besondere Voraussetzung: Die reflektierende Oberflächenschicht ist dünn in dem in Punkt 2 bezeichneten Sinne.

Unter den gemachten Voraussetzungen ist in (10b) $x = r$ und ε zwischen $\varepsilon_1 = (r/R) \cos \chi$ (streifender Austritt) und $\varepsilon_2 = r/R$ (streifender Einfall) veränderlich. χ_M ist als Funktion von ε nicht mehr eindeutig, daher darf die Breite s_{r2} nicht als Differenz der (übereinstimmenden) Werte von $R(\chi_M - \chi)$ für $\varepsilon = \varepsilon_1$ und $\varepsilon = \varepsilon_2$ genommen werden (hierbei würde sich $s_{r2} = 0$ ergeben). Da aber nach (10b) je zwei Werte von ε denselben Wert von $\chi_M - \chi$ ergeben, so ist die Verteilung rechteckig und s_{r2} gleich der Differenz des Maximalwertes $R(\chi_M - \chi) = 2r \cos \vartheta$ bei $\varepsilon = \bar{\varepsilon} = (r/R) \cos \vartheta$ und von $R(\chi_M - \chi) = 2r \cos^2 \vartheta$ bei $\varepsilon = \varepsilon_1$ (oder $= \varepsilon_2$)²⁾:

$$s_{r2} = 2r \cos \vartheta (1 - \cos \vartheta). \quad (12a)$$

Der Verlauf von s_{r2} mit ϑ ist in Fig. 4b gezeichnet.

Infolge der rechteckigen Verteilung ist die Reduktionsfunktion (4) anzuwenden mit

$$B = B_{\text{red}}^{\alpha}; \quad B_{\text{red}} = B_{\text{red}}^{\epsilon}; \quad s = s_{r2}. \quad (12b)$$

Die Kurve $\gamma = 0$ in Fig. 3 gibt den Verlauf der Reduktionsfunktion an.

Rundes nichtabsorbierendes Stäbchen.

Wir denken uns das Präparat in dünne Plättchen zerlegt, deren Anstellwinkel κ gleich dem Reflexionswinkel ϑ der betrachteten Linie ist.

1) A. Kochendörfer, s. Fußnote 4 auf S. 450, Formel (11).

2) Nach der Teilchengrößenformel von Brill und Pelzer [Z. Kristallogr. 74 (1930) 147, Formel (10)] ergibt sich $s_{r2} = 0$ mit $\eta \sim 1/\Lambda = 0$. Dieses Ergebnis, nach dem alle Linien gleichzeitig fokussiert wären, ist offensichtlich nicht richtig. Der Grund hierfür wurde nicht festgestellt, möglicherweise liegt er in einer Nichtbeachtung der Vieldeutigkeit von χ_M als Funktion von ε .

Die von jedem Plättchen reflektierte Strahlung wird dann in erster Näherung in einem Punkt fokussiert, dessen Lage mit der Entfernung x des Plättchens vom Präparatmittelpunkt M linear veränderlich und dessen Intensität proportional zur Länge des Plättchens ist. Die Verteilung ist also elliptisch und die Fußbreite $S_{r,3}$ ergibt sich als Differenz der Werte von $R(\chi_M - \chi)$ für die Randpunkte bei streifendem Einfall. Diese liegen aber auf einem Plättchen, für welches $\kappa' = \pi/2 - \kappa$, $\chi' = -\chi$ und $x = \pm r$ ist. Nach (10a) ergibt sich damit $S_{r,3} = 4r \cos \vartheta$. Nun ist nach Definition die Halbwertsbreite $s_{r,3} = \sqrt[3]{3} S_{r,3}/2$, also wird¹⁾:

$$s_{r,3} = 2 \sqrt[3]{3} r \cos \vartheta. \quad (13a)$$

Der Verlauf von $s_{r,3}$ mit ϑ ist in Fig. 4b gezeichnet.

Wegen der elliptischen Verteilung ist die Reduktionsfunktion (5) anzuwenden mit

$$B = B_{\text{red}}^{\alpha}; \quad B_{\text{red}} = B_{\text{red}}'; \quad s = s_{r,3}. \quad (13b)$$

Die Kurve $\gamma = 1/6$ in Fig. 3 gibt den Verlauf der Reduktionsfunktion an.

Nach (50, I) kann mit ausreichender Genauigkeit auch die Reduktionsfunktion (4) bei rechteckiger Verteilung benutzt werden, wenn man für s an Stelle von $s_{r,3}$ die transformierte Breite

$$s = s'_{r,3} = 1,1 s_{r,3} = 2,2 \sqrt[3]{3} r \cos \vartheta \quad \text{für} \quad \frac{s'_{r,3}}{B_{\text{red}}^{\alpha}} \leq 0,92 \quad (13b')$$

einsetzt (für die elliptische Verteilung ist nach den der Beziehung (5) vorhergehenden Angaben $\gamma = 1/6$). In diesem Falle gibt die Kurve $\gamma = 0$ in Fig. 3 den Verlauf der Reduktionsfunktion an.

Wie man aus Fig. 4 ersieht, ist die Präparatgrößenbreite bei runden nichtabsorbierenden Stäbchen wesentlich größer als bei absorbierenden Stäbchen. Das hat zur Folge, daß der Anwendungsbereich im ersten Fall nach kleinen physikalischen Breiten (große Teilchen, geringe Gitterverzerrungen) hin wesentlich mehr eingeschränkt ist als im zweiten Fall. Bei ebenen Präparaten können zwar auch große Präparatgrößenbreiten auftreten, aber es gibt im Gegensatz zu den beiden andern Fällen für jede Linie eine fokussierende Einstellung, für welche diese Breite Null ist.

1) Die Teilchengrößenformel von v. Laue [a. a. O. Formel (26)] ergibt mit $\eta \sim 1/\lambda = 0$ für die Integralbreite $\sigma_{r,3} = \pi r \cos \vartheta$ in Einklang mit (13a), denn bei der elliptischen Linienform ist allgemein das Verhältnis der Integralbreite zur Halbwertsbreite gleich $\frac{\pi}{2\sqrt[3]{3}}$. Beim ebenen Präparat mit rechteckiger Verteilung stimmen beide Breiten überein, daher ergibt in diesem Falle die Teilchengrößenformel unmittelbar den Wert für die Halbwertsbreite.

Hinsichtlich des Präparatgrößeneinflusses allein ist also der Anwendungsbereich des fokussierenden Plattenverfahrens unbeschränkt (vgl. Punkt 7).

Blendengröße D .

Voraussetzung für Spalt- und Rundblenden. Die Intensität des Primärstrahls längs der Blende ist konstant. Diese Voraussetzung ist, im Gegensatz zu derjenigen über die gleichmäßige Intensitätsverteilung längs des Präparats¹⁾, im allgemeinen erfüllt.

Spaltblende.

Unter der gemachten Voraussetzung ist die Verteilung rechteckig und hat die Breite D . Es ist also die Reduktionsfunktion (4) anzuwenden mit:

$$B = B_{\text{red}}^r; \quad B_{\text{red}} = B_{\text{red}}^D; \quad s = s_D = D. \quad (14)$$

Die Kurve $\gamma = 0$ in Fig. 3 gibt den Verlauf der Reduktionsfunktion an.

Rundblende.

Unter der gemachten Voraussetzung ist die Verteilung elliptisch und hat die Fußbreite D und somit die Halbwertsbreite $D \sqrt{3}/2$. Es ist somit die Reduktionsfunktion (5) anzuwenden mit

$$B = B_{\text{red}}^r; \quad B_{\text{red}} = B_{\text{red}}^D; \quad s = s_D = \frac{\sqrt{3}}{2} D. \quad (15)$$

Die Kurve $\gamma = 1/6$ in Fig. 3 gibt den Verlauf der Reduktionsfunktion an.

Nach (50, I) kann mit ausreichender Genauigkeit auch die Reduktionsfunktion (4) bei rechteckiger Verteilung benutzt werden, wenn man für s an Stelle von s_D die transformierte Breite

$$s = s'_D = 1,1 s_D = 0,55 \sqrt{3} D \quad \text{für} \quad \frac{s'_D}{B_{\text{red}}^r} \leq 0,92 \quad (15')$$

einsetzt²⁾ (vgl. (13b')). In diesem Falle gibt die Kurve $\gamma = 0$ in Fig. 3 den Verlauf der Reduktionsfunktion an.

1) Beide Intensitätsverteilungen sind wohl zu unterscheiden. Die Intensität in einem Blendenpunkt ist gleich der Gesamtintensität, der von diesem Punkt auf das Präparat auftreffenden Primärstrahlung. Diese ändert sich von Blendenpunkt zu Blendenpunkt nicht merklich, wenn nicht eine außergewöhnlich schlechte Brennfleckbeschaffenheit vorliegt.

2) Diese Beziehung weicht von der vom Verf. früher angegebenen Beziehung (s. Fußnote 2 auf S. 439), in welcher $s'_D = D$ gesetzt wurde, wie es bei einer Spaltblende zutrifft, etwas ab. Die dadurch begangenen Fehler sind in (53, I) angegeben.

Natürliche Spektrallinienbreite $\Delta\lambda/\lambda$.

Voraussetzung: Die dadurch bedingte Verteilung ist nahezu dreieckig. Diese Voraussetzung ist nach Allison¹⁾, der die natürliche Breite zahlreicher Linien gemessen hat, praktisch mit ausreichender Genauigkeit erfüllt. Einige Werte von $\Delta\lambda/\lambda$ sind in Tab. I angegeben.

Tabelle I.

Werte der natürlichen Spektrallinienbreite nach Allison.

Spektrallinie	$FeK\alpha_1$	$CoK\alpha_1$	$CuK\alpha_1$	$AgK\alpha_1$
$\Delta\lambda/\lambda$	0,518	0,454	0,377	$0,501 \cdot 10^{-3}$

Unter dieser Voraussetzung ist die Reduktionsfunktion (6) anzuwenden mit

$$B = B_{\text{red}}^D; \quad B_{\text{red}} = b; \quad s = s_{\Delta\lambda} = 2R \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \vartheta. \quad (16)$$

Die letzte Beziehung für $s_{\Delta\lambda}$ ergibt sich durch Differentiation der Bragg'schen Gleichung. b ist die als Endergebnis der Reduktion zu ermittelnde physikalische Breite. Die Kurve $\gamma = 1$ in Fig. 3 gibt den Verlauf der Reduktionsfunktion an.

Nach (50, I) kann mit ausreichender Genauigkeit die Reduktionsfunktion (4) bei rechteckiger Verteilung benutzt werden, wenn man für s an Stelle von $s_{\Delta\lambda}$ die transformierte Breite

$$s = s'_{\Delta\lambda} = 1,6 s_{\Delta\lambda} = 3,2 R \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \vartheta \quad \text{für} \quad \frac{s'_{\Delta\lambda}}{B_{\text{red}}^D} \leq 0,8 \quad (16')$$

einsetzt (für die nahezu dreieckige Verteilung ist nach den der Beziehung (6) vorhergehenden Angaben $\gamma = 1$). In diesem Falle gibt die Kurve $\gamma = 0$ in Fig. 3 den Verlauf der Reduktionsfunktion an.

4. Reduktion der Meßbreite in einer Gesamtreduktion.

a) Rechnerische Ermittlung der Verteilungsbreite. Nach den Ausführungen in Punkt 4, I können die Einzelreduktionen in beliebiger Reihenfolge oder in einer einzigen Gesamtreduktion ausgeführt werden, wenn die Reduktionsfunktion linear, die Reduktionskurve also eine Gerade

1) S. K. Allison, Phys. Rev. **44** (1933) 63, Fig. 3. Die Linien sind in ihrem unteren Teil zwar etwas breiter als eine nahezu dreieckige Linie, münden aber wesentlich rascher in die Abszissenachse ein als eine dispersionskurvenförmige Linie. Da der Unterschied in den Reduktionsfunktionen dieser beiden Linienformen (Fig. 4, I) im wesentlichen durch den verschiedenen Annäherungsgrad an die Abszisse bedingt ist, so gibt die nahezu dreieckige Form die tatsächlichen Verhältnisse besser und mit ausreichender Genauigkeit wieder als die Dispersionskurvenform.

ist. Im letzteren Fall ist in die allgemeine Reduktionsfunktion für s die Summe Σs_i der Einzelbreiten zu setzen. Bei verschiedenen Reduktionsfunktionen muß jede von ihnen linear sein; zur Ausführung der Gesamtreduktion sind die Verteilungsbreiten auf die einer der Verteilungsformen entsprechenden Breiten zu transformieren, was unter den genannten Bedingungen unbeschränkt möglich ist.

Die im vorhergehenden Punkt auftretenden Reduktionsfunktionen sind zwar nicht in Strenge, aber je bis zu einem bestimmten Wert von s/B näherungsweise linear. Für die Funktion (4) bei rechteckiger Verteilung trifft das bis zu $s/B = 0,8$ mit einem Fehler von höchstens 2% zu. Bezeichnen wir die auf diese Verteilungsform transformierten Verteilungsbreiten einschließlich der Breiten bei dieser Verteilung selbst (es ist dann $s'_v = s_v$) mit s'_v , wo v die Einflußfaktoren p , l , usw. bezeichnet und setzen wir

$$S = \Sigma s'_v, \quad (17a)$$

so kann also die physikalische Breite b näherungsweise unmittelbar aus der Meßbreite B_0 berechnet werden mit Hilfe der nach (4) sich ergebenden Reduktionsfunktion

$$\frac{b}{B_0} = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 - S/B_0}) \quad \text{für} \quad \frac{S}{B_0} \leq 0,8. \quad (17b)$$

Erfüllen nicht alle Breiten die Zusatzbedingung in (17b), so kann man sie auch in der in Abschnitt 3a angegebenen Reihenfolge gruppenweise zusammenfassen und die entsprechende Anzahl von Reduktionen ausführen.

Da die Annäherungsgerade an die Reduktionsfunktion (4) im allgemeinen etwas unterhalb, und erst in der Umgebung von $s/B = 0,8$ etwas oberhalb der genauen Reduktionskurve verläuft, so ergibt die Ausführung einer Gesamtreduktion im allgemeinen doch merkliche Abweichungen in der physikalischen Breite gegenüber ihrem bei Einzelreduktionen erhaltenen Wert, so daß es bei der rechnerischen Ermittlung der Verteilungsbreiten empfehlenswerter ist in Einzelschritten zu reduzieren und eine Gesamtreduktion nur anzuwenden, wenn man eine rasche Übersicht über die Verhältnisse gewinnen will.

b) Experimentelle Ermittlung der Verteilungsbreite. Nimmt man von einem Stoff, welcher unendlich große Teilchen und keine Gitterverzerrungen besitzt, dessen physikalische Breite also Null ist, Linien auf, so ist deren Breite offenbar gleich der gesamten Verteilungsbreite aller Einflußfaktoren unter den bestehenden Aufnahmebedingungen. Stellt man unter denselben Bedingungen Aufnahmen des zu untersuchenden Stoffes her, so kann man die physikalische Breite dieser Linien in einer

einigen Gesamtreduktion ermitteln, wenn man noch die Verteilungsform kennt. Die Reduktionsfunktion ist dann nach den Ergebnissen von Punkt 8, I gleich der bei dieser Verteilungsform für die Integralbreite dreieckiger Grundlinien bestehenden Funktion, wobei in dieser die Integralbreite durch die Halbwertsbreite zu ersetzen ist¹⁾.

Der grundsätzliche Vorzug dieses zuerst von Jones²⁾ angewandten Verfahrens liegt darin, daß die Aufnahmebedingungen nicht definiert im Sinne von Punkt 2 zu sein brauchen, wodurch die bei der rechnerischen Ermittlung der Verteilungsbreite möglichen Fehlerquellen ausgeschaltet werden und auch eine gewisse Erleichterung der experimentellen Durchführung der Messungen gegeben ist. Dem stehen jedoch auch Nachteile gegenüber. Zunächst ist es natürlich nicht in Strenge möglich, von vornherein zu sagen, ob die physikalische Breite des Vergleichspräparats tatsächlich Null ist. Eine hinreichend genaue Ermittlung der physikalischen Breite ist daher nur möglich, wenn die Gesamtbreite der zu untersuchenden Linien merklich größer ist als die Breite der Vergleichslinien. Mit Annäherung ersterer an letztere wächst die Unsicherheit in der berechneten physikalischen Breite sehr rasch an (vgl. Punkt 7). Eine weitere Einschränkung des Anwendungsbereichs des Verfahrens ist dadurch gegeben, daß man in vielen Fällen die Vergleichslinien nicht zuverlässig unter denselben Bedingungen aufnehmen kann wie die zu untersuchenden Linien. Zunächst wird man versuchen, beide Linienarten gleichzeitig aufzunehmen. Dann muß man notwendig zwei voneinander verschiedene Substanzen benutzen, um das Zusammenfallen aller Linien zu vermeiden. Außerdem muß man beide Substanzen gut mischen, damit für beide dieselben Intensitätsverhältnisse (Intensitätsverteilung im Primärstrahl, Absorption im Präparat) bestehen. Bei Pulvern ist dieses Vorgehen durchführbar, bei kompakten Stoffen jedoch nicht. Bei diesem muß man mit derselben Substanz mit dem Untersuchungs- und Eichpräparat je eine Aufnahme unter möglichst gleichen Bedingungen anfertigen, wodurch aber der besondere Vorzug bei gleichzeitiger Aufnahme, die Unempfindlichkeit gegenüber

1) S. Fußnote auf S. 445.

2) F. W. Jones, Proc. Roy. Soc. Lond. [A] **166** (1938) 16. Jones hat der Frage nach der wirklichen Grundlinienform zum erstenmal besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Er glaubte aus dem Verlauf der physikalischen Breite b mit dem Reflexionswinkel θ die Dispersionskurvenform als zutreffend nachweisen zu können. Der Bereich der von ihm an Gold mit Molybdän als Eichstoff erhaltenen s/B -Werte liegt jedoch so eng um den Wert 0,5, daß sich bei Benutzung der andern Grundlinienformen innerhalb der Meßfehler derselbe allgemeine Verlauf von b mit θ ergibt. Die Folgerung von Jones ist also nicht zwingend und nach den Ergebnissen von Teil I auch nicht richtig.

den besonderen Aufnahmebedingungen, zwar nicht vollständig, aber zum Teil verloren geht, insofern als zwar nicht die Abweichungen der Aufnahmeanordnungen von einer bestimmten Anordnung, aber doch die zwischen beiden Aufnahmen bestehenden zufälligen Unterschiede und die während der Aufnahmen eintretenden Änderungen in der Intensitätsverteilung des Primärstrahls eine Rolle spielen. Schließlich kommt noch hinzu, daß sich die Form der Vergleichslinien (Verteilungsform) mit den Aufnahmebedingungen ändert, so daß es erforderlich ist, diese Form in jedem Einzelfalle festzustellen und die in der oben bezeichneten Weise zugehörige Reduktionsfunktion anzuwenden.

5. Einzelberechnung von Teilchengröße und Gitterverzerrungen.

Die Tatsache, daß die Linienbreite, soweit sie vom Präparatzustand herrührt (physikalische Breite) durch zwei Faktoren, Teilchengröße Λ und Gitterverzerrungen $\delta a/a$ bestimmt ist, wurde lange Zeit gar nicht beachtet. Zum erstenmal hat Verf.¹⁾ ein Verfahren ausgearbeitet, bei welchem durch schrittweise Annäherung Λ und $\delta a/a$ berechnet werden konnten. Dieses Verfahren wurde nun soweit weiterentwickelt, daß beide Größen aus der physikalischen Breite zweier Linien unmittelbar berechnet werden können.

Kürzlich hat Wood²⁾ darauf hingewiesen, daß man in etwas anderer Weise die Anteile beider Größen qualitativ abschätzen kann. Die quantitative Behandlung des Verfahrens ergibt sich unmittelbar im Anschluß an die des ersten Verfahrens und wird im folgenden mit durchgeführt.

Zunächst ist es erforderlich, die Formeln für die Teilchengrößenbreite und Verzerrungsbreite und ihre Zusammensetzung zur physikalischen Breite anzugeben.

a) Teilchengrößenbreite b_{Λ} . Voraussetzungen: Wie in Punkt 2 bei der Definition der physikalischen Breite angegeben wurde, ist strenggenommen vorauszusetzen, daß die Teilchen in jedem physikalisch unendlich kleinen Volumelement regellos orientiert sind. Praktisch genügt es, wenn die Orientierungsdichte über alle Richtungen konstant und so groß ist, daß die von den einzelnen Teilchen herrührenden Reflexe eine kontinuierliche, gleichmäßig geschwärzte Linie ergeben. Es genügt sogar, wenn diese Bedingungen in einem Orientierungsbereich von ungefähr der doppelten Größe des Winkelbereichs der physikalischen Breite, innerhalb dessen eine Linie nur merkliche Intensität besitzt, erfüllt sind. Das trifft dann zu, wenn die Linien zwar kontinuierlich, aber nicht gleichmäßig

1) S. Fußnote 2 auf S. 439.

2) W. A. Wood, Nature [London] 151 (1943) 585.

geschwärzt sind, also eine Textur vorliegt¹⁾, kann sogar zutreffen, wenn einzelne Reflexe auftreten, wie z. B. in gegossenen und rekristallisierten Metallen²⁾, erfordert aber in diesen Fällen stets eine besondere Nachprüfung.

Unter diesen Voraussetzungen hat v. Laue^{3, 4)} eine umfassende Untersuchung für allgemeine Teilchenformen und Kristallsysteme durchgeführt, welche die Grundlage der späteren praktischen Anwendungen⁵⁾ und einiger weiterer grundsätzlicher Untersuchungen⁶⁾ bildete. Sein Ergebnis lautet:

Sind a_1 , a_2 und a_3 die Grundvektoren des Gitters mit den Längen a_1 , a_2 und a_3 , die so gewählt werden müssen, daß sie zu den Kanten der als parallelepipedisch angenommenen Teilchen mit den Kantenlängen

$$A_1 = m_1 a_1; A_2 = m_2 a_2; A_3 = m_3 a_3 \quad (19a)$$

parallel sind, und sind $c_1 = [a_2 \times a_3]/(a_1 a_2 a_3)$ und entsprechend c_2 und c_3 mit den Längen c_1 , c_2 und c_3 die zu diesen Grundvektoren gehörigen reziproken Gittervektoren⁷⁾, so ist⁸⁾

$$b_A = \frac{\lambda R}{A \cos \theta} \quad (19b)$$

$$\text{mit} \quad \frac{1}{A} = \sqrt{\left(\frac{c_1 \mathfrak{N}}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{c_2 \mathfrak{N}}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{c_3 \mathfrak{N}}{m_3}\right)^2} \quad (19c)$$

$$\text{und} \quad \mathfrak{N} = \frac{h_1 c_1 + h_2 c_2 + h_3 c_3}{\sqrt{(h_1 c_1)^2 + (h_2 c_2)^2 + (h_3 c_3)^2}} \quad (19d)$$

\mathfrak{N} ist der Normaleinheitsvektor zur spiegelnden Netzebene ($h_1 h_2 h_3$), wobei zu beachten ist, daß die Indizes h_i mit denen bezüglich der normalen

1) Eine solche Textur ist nur auf die Breite der von den einzelnen Volumenelementen des Präparats erzeugten Linienelemente ohne Einfluß, nicht dagegen auf ihre Intensität und damit auf den Präparatgrößeneinfluß!

2) S. Fußnote auf S. 442.

3) S. Fußnote 2 auf S. 450.

4) Frühere Untersuchungen unter spezielleren Annahmen, deren Ergebnisse mit denen von v. Laue unter den gleichen Annahmen bis auf geringfügige Unterschiede in Zahlenfaktoren übereinstimmen, wurden von Scherrer (s. Fußnote 1 auf S. 450), W. L. Bragg (s. The Crystalline State, London (1935) und W. Seljakow [Z. Physik **31** (1924) 439] durchgeführt.

5) S. Fußnoten 3 und 4 auf S. 450.

6) C. Murdock, Physic. Rev. **35** (1930) 8; F. W. Jones, a. a. O.; A. L. Patterson, Physic. Rev. **56** (1939) 978; A. R. Stokes und A. J. Wilson, Proc. Roy. Soc. Lond. [A] (1942) 313.

7) Wir haben die üblicherweise mit b_i bezeichneten Vektoren mit c_i bezeichnet, um eine Verwechslung mit den Breiten auszuschließen.

8) Bei v. Laue steht an Stelle des Faktors 1 in (19b) der Faktor 0,9. Wir werden auf diese Abweichung in Punkt 7 zu sprechen kommen.

Gittergrundvektoren nur dann übereinstimmen, wenn die Teilchenkanten zu diesen parallel sind.

Die Bedeutung von Δ erkennt man, wenn man eine Linie (h_100) eines Stoffes, der einem Kristallsystem mit orthogonalen Achsen angehört, betrachtet. Dann ist c_1 parallel zu a_1 und hat die Länge $c_1 = 1/a_1$ und Δ ist ebenfalls parallel zu a_1 , d. h. die spiegelnde Netzebene senkrecht zu a_1 . Damit wird nach (19c):

$$\Delta = \Delta_1 = m_1 a_1. \quad (20)$$

D. h. Δ gibt die Ausdehnung der Teilchen in der Normalenrichtung der spiegelnden Netzebene an, ist also ein Maß für die Anzahl der einzelnen Ebenen. Die Teilchengrößenbreite hängt dann nur von dieser Anzahl, nicht aber von der (für alle gleichen) Größe der Netzebenen ab. Im allgemeinen Fall ist Δ außer von dieser Anzahl auch von der (nicht für alle gleichen) Größe der Netzebenen abhängig und gibt dann eine mittlere Ausdehnung der Teilchen senkrecht zu diesen Ebenen an.

Sind im Falle orthogonaler Achsen die Linien ($h00$), ($0h0$) und ($00h$) voneinander getrennt ($a_1 \neq a_2 \neq a_3$), so ergeben die Breiten dieser Linien nach (20) (und den entsprechenden beiden andern Beziehungen) unmittelbar Größe und Form der Teilchen. Eine Kontrolle für die richtige Wahl der Achsen a_i (Teilchenorientierung) besteht darin, daß die Breiten verschiedener Ordnungen der genannten Linien sich umgekehrt wie die zugehörigen $\cos \vartheta$ verhalten müssen, denn Δ ist allgemein unabhängig von der Ordnung einer Linie¹⁾.

Bei allgemeineren Kristallsystemen ist die Bestimmung von Teilchengröße und Form wesentlich schwieriger, da bei ihnen Δ bei allen Linien von allen drei Δ_i abhängig ist. Man muß dann im allgemeinen durch Probieren diejenige Teilchenbeschaffenheit aufsuchen, welche den Verlauf der experimentellen Breite mit ϑ richtig wiedergibt²⁾. Wegen der großen Anzahl von Möglichkeiten wird man häufig nicht zu einem befriedigenden Ergebnis gelangen. Man muß sich dann damit begnügen, nach (19b) die mittlere Ausdehnung Δ senkrecht zu den spiegelnden Netzebenen anzugeben, was in den meisten Fällen auch ein hinreichend brauchbares Bild ergibt³⁾.

1) Dabei ist aber vorausgesetzt, daß die Teilchengrößenbreite schon bekannt ist, was ja zunächst nicht der Fall ist. Da auch die Gitterverzerrungen im allgemeinen den Verlauf der Breite in unregelmäßiger Weise beeinflussen, so ist in Wirklichkeit das Problem wesentlich schwieriger (vgl. die folgenden Abschnitte).

2) In Sonderfällen ist auch eine Berechnung der Δ_i möglich. Vgl. R. Fricke und J. Lüke, Z. physik. Chem. [B] 23 (1933) 319.

3) Vgl. J. Böhm und F. Ganter, Z. Kristallogr. 69 (1928) 17; J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Kristallogr. 69 (1928) 271.

Bei Stoffen des kubischen Systems fallen die Linien einer Gesamtheit $\{h_1 h_2 h_3\}$ zusammen. Die Breite einer Linie gibt also einen Mittelwert der Teilchenausdehnungen in den drei Achsenrichtungen an, der unter Berücksichtigung der Flächenhäufigkeit leicht berechnet werden kann¹⁾. Da hierbei selbst große Unterschiede in den Teilchenausdehnungen nur verhältnismäßig wenig zur Auswirkung kommen, d. h. die Schwankungen der mittleren Breiten um die bei Zugrundelegung einer mittleren, in allen Richtungen gleichen Teilchengröße sich ergebenden Breiten nur mäßig sind, so ist die Teilchenformbestimmung in diesen Fällen mit einer verhältnismäßig großen Unsicherheit behaftet. Wie eine ausführliche Untersuchung des Verf.²⁾ ergeben hat, gibt es im allgemeinen mehrere Teilchenformen bei entsprechenden Teilchenausdehnungen, durch welche die experimentellen Breiten der Linien des gesamten Spektrums gleich gut und gleich schlecht wiedergegeben werden³⁾, wobei auch die Gitterverzerrungen, welche die Symmetrie des Gitters ändern, eine Rolle spielen können.

Im allgemeinen wird daher eine einwandfreie Bestimmung der Teilchenform bei Stoffen des kubischen Systems nicht möglich sein. Man rechnet daher in diesen Fällen zweckmäßig zunächst mit würfelförmigen Teilchen mit der Größe

$$A = A_1 = A_2 = A_3. \quad (21)$$

Deren Bestimmung geschieht in folgender Weise: Man trägt die experimentellen Werte von b_A oder besser von $b_A \cos \vartheta$ als Funktion von ϑ auf und legt im ersten Falle eine glatte, mit $1/\cos \vartheta$ ansteigende Kurve, im zweiten Falle eine zur Abszisse parallele Gerade so, daß sie sich den Meßpunkten möglichst gut anschmiegen. Der dadurch nach (19b) bestimmte Wert von A gibt die gesuchte mittlere Teilchengröße an⁴⁾.

Erst in zweiter Linie wird man dann gegebenenfalls untersuchen, ob sich eine, den beobachteten Verlauf von b_A bzw. $b_A \cos \vartheta$ mit ϑ befriedigend wiedergebende Teilchenform finden läßt.

Kennzeichnend für die Teilchengrößenbreite ist, daß sie bei $\vartheta = 0$ einen von Null verschiedenen Wert besitzt und mit zunehmendem ϑ zunächst mäßig, dann rasch ansteigt (Fig. 5).

1) R. Brill. Z. Kristallogr. 75 (1930) 217. F. W. Jones a. a. O.

2) Veröffentlichung erfolgt später.

3) Bei den bisherigen Teilchenformbestimmungen von Kristallen des kubischen Systems (s. Fußnote 1 auf S. 462) sind nur die ersten und mittleren Linien herangezogen worden. Es ließ sich in diesen Fällen eine Teilchenform finden, welche die experimentellen Breiten befriedigend wiedergeben. Inwieweit mit diesen auch die Breiten der letzten Linien richtig wiedergegeben werden, bleibt noch zu untersuchen.

4) S. Fußnote 1 auf S. 461.

b) Verzerrungsbreite s_δ . Zunächst nehmen wir an, daß die Verzerrungen innerhalb von Bereichen ohne merkliche Teilchenverbreiterung ($\Delta \geq 10^{-4}$ cm) konstant sind und die ursprüngliche Symmetrie des Gitters nicht ändern, d. h. die relative Änderung¹⁾ $\delta'd/d$ ist für jeden Netzebenenabstand d gleich groß und gleich der relativen Änderung $\delta'a/a$ der Gitterkonstanten a . Der Verzerrungstensor ist dann kugelsymmetrisch. Unter diesen Voraussetzungen erfährt die von einem Volumelement herrührende Linie eine Verschiebung $s'_\delta = R\delta'_\chi$ (R Kammerhalbmesser, χ Abbeugungswinkel) gegenüber ihrer Lage im unverzerrten Gitter, die sich durch Differentiation der Braggschen Gleichung zu

$$s'_\delta = 2 R \frac{\delta'a}{a} \operatorname{tg} \vartheta. \quad (22)$$

ergibt. Die Verteilung der Amplituden über die verschiedenen Volumelemente habe die Halbwertsbreite $2 \delta a/a$, d. h. $+\delta a/a$ gebe die Halbwertsbreite der positiven, $-\delta a/a$ die der negativen Verzerrungen an. Dann beträgt nach (22) die Verzerrungsbreite²⁾

$$s_\delta = 4 R \frac{\delta a}{a} \operatorname{tg} \vartheta. \quad (23)$$

Wie Verf.³⁾ gezeigt hat, gilt dieselbe Beziehung für annähernd periodische, schon innerhalb eines Teilchens merklich veränderliche Gitterverzerrungen. Röntgenographisch läßt sich also zwischen diesen und den oben betrachteten langsamer veränderlichen Verzerrungen nicht unterscheiden⁴⁾.

Ändern die Verzerrungen die ursprüngliche Gittersymmetrie, hat also der Verzerrungstensor Hauptachsen in allgemeiner Lage mit drei verschiedenen Hauptverzerrungen, so zeigen die Breiten gegenüber den nach (23) mit festem $\delta a/a$ berechneten Breiten bestimmte Schwankungen im Verlauf mit ϑ , ähnlich wie die Teilchengrößenbreiten bei allgemeiner Form gegenüber denen bei Würfelform. Die Formeln für s_δ ergeben sich in diesen Fällen aus der Braggschen Gleichung nach Einsetzen der bekannten

1) Wir bezeichnen die Einzelwerte der Änderungen mit einem Strich, da wir die ungestrichenen Zeichen für die Breiten benutzen.

2) Es ist zu beachten, daß demgegenüber in (16) die gesamte natürliche Linienbreite einzusetzen ist und nicht nur die von der mittleren Wellenlänge nach je einer Seite gemessene Breite.

3) A. Kochendörfer, Z. Kristallogr. 101 (1939) 149.

4) Statistisch regellos verteilte Gitterverzerrungen und solche, die nur auf kleine Bereiche beschränkt sind, zwischen denen sich unverzerrte Gebiete befinden, wirken nicht verbreiternd. S. U. Dehlinger, Z. Kristallogr. 65 (1927) 615; Z. Metallk. 23 (1931) 147.

Beziehungen für den Netzebenenabstand als Funktion der Gitterparameter und der Netzebenenindizes¹⁾. Die Verzerrungsbreite läßt sich dann ebenfalls in der Form (23) schreiben, wobei aber $\delta a/a$, ähnlich wie λ in (19b), eine Funktion der Lage der Hauptachsen und der Hauptverzerrungen ist. Für die praktische Anwendung ist dabei wesentlich, daß $\delta a/a$ für die verschiedenen Ordnungen einer Linie ein und denselben Wert besitzt (ebenso wie λ), d. h. die Breiten dieser Linien sich wie die zugehörigen $\operatorname{tg} \vartheta$ verhalten. Wir zeigen dies an dem einfachen Beispiel der tetragonalen Verzerrung eines kubischen Gitters für die Linien der Form $(h00)$. Ist $c' = a + \delta' a$ die tetragonale Achse, so gilt allgemein:

$$\sin \vartheta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + \left(h_3 \frac{c'}{a}\right)^2}$$

also für die unverschobenen Linien $(h00)$ und $(0h0)$ einerseits und die verschobene Linie $(00h)$ andererseits:

$$\sin \vartheta_1 = \frac{\lambda}{2a} h \quad \text{bzw.} \quad \sin \vartheta_2 = \frac{\lambda}{2a} h \frac{c'}{a}.$$

Daraus ergibt sich für die Verschiebung

$$s'_\vartheta = R \delta'_x = 2 R \delta' \vartheta = \frac{2 R (\sin \vartheta_2 - \sin \vartheta_1)}{\cos \vartheta_1} = 2 R \frac{\delta' a}{a} \operatorname{tg} \vartheta$$

in Übereinstimmung mit (22). Wie oben ergibt sich für s_ϑ dann die Beziehung (23).

Für die Ermittlung des genauen Verzerrungszustandes bei den verschiedenen Kristallsystemen gelten sinngemäß dieselben Überlegungen wie im vorhergehenden Abschnitt. Im allgemeinen wird man sich demnach damit begnügen müssen, nach (23) (mit allgemeiner Bedeutung von $\delta a/a$) die mittleren Verzerrungen senkrecht zu den spiegelnden Netzebenen anzugeben.

Bei Stoffen des kubischen Systems, bei denen die Linien einer Gesamtheit $\{h_1 h_2 h_3\}$ zusammenfallen, ergibt die Breite einer Linie einen Mittelwert der Verzerrungen über die drei Normalenrichtungen, wodurch nach den entsprechenden Ausführungen des vorhergehenden Abschnitts die Ermittlung des genauen Verzerrungszustandes zusätzlich erschwert wird. Man rechnet daher in diesen Fällen zweckmäßig zunächst mit kugelsymmetrischen Verzerrungen der Größe $\delta a/a$, deren Bestimmung in folgender Weise geschieht: Man trägt die experimentellen Werte von s_ϑ oder besser von $s_\vartheta/\operatorname{tg} \vartheta$ als Funktion von ϑ auf und legt im ersten Falle eine glatte,

1) Da es praktisch im allgemeinen nicht möglich ist, den Verzerrungszustand genau zu bestimmen, so ist es zunächst nicht erforderlich, die ziemlich komplizierten Formeln abzuleiten.

mit $\text{tg } \vartheta$ ansteigende Kurve, im zweiten Falle eine zur Abszisse parallele Gerade so, daß sie sich den Meßpunkten möglichst gut anschmiegen. Der dadurch nach (23) bestimmte Wert von $\delta a/a$ gibt die gesuchte Größe an¹⁾.

Kennzeichnend für die Verzerrungsbreite ist, daß sie bei $\vartheta = 0$ Null wird und mit zunehmendem ϑ von Anfang an verhältnismäßig rasch ansteigt (Fig. 5).

Abschließend sei noch die Frage gestreift, wie aus den Verzerrungen die Spannungen zu berechnen sind. Hat man bei allgemeinen Kristallsystemen ein hinreichend genaues Bild des Verzerrungszustandes (Lage der Hauptachsen, Größe der Hauptverzerrungen) gewinnen können, so erfolgt die Berechnung der Spannungen in bekannter Weise. Hat man dagegen nur, wie es im allgemeinen der Fall ist, die Größe eines mittleren, als kugelsymmetrisch angenommenen Verzerrungszustandes angeben können, so ist es dementsprechend auch nur möglich mit Hilfe der Kompressibilität die Größe eines mittleren, ebenfalls kugelsymmetrischen Spannungszustandes zu berechnen. Vermutlich stimmt die so erhaltene Hauptspannung ungefähr mit der größten wirklichen Hauptspannung überein. Genauere Abschätzungen hierüber fehlen noch, ebenso darüber, in welchem Verhältnis die Energie der angenommenen Verzerrungen zu der der wirklichen Verzerrungen steht.

c) Zusammensetzung der Teilchengrößenbreite b_A und der Verzerrungsbreite s_ϑ zur physikalischen Breite b . In den Beziehungen (19b) und (23) für b_A und s_ϑ fallen folgende Unterschiede sofort in die Augen: 1. Als Funktion von ϑ ist b_A bei hinreichend kleinen Werten von ϑ stets größer als s_ϑ , nimmt dann aber mit wachsendem ϑ zunächst langsamer zu als s_ϑ (Fig. 5)¹⁾. 2. b_A hängt von der Wellenlänge λ ab, s_ϑ dagegen nicht. Beide Unterschiede ermöglichen die in Abschnitt d beschriebene Einzelberechnung von A und $\delta a/a$, wenn die physikalischen Breiten von mindestens zwei Linien bekannt sind. Zunächst ist es erforderlich, die Beziehungen aufzustellen, welche b als Funktion von b_A und s_ϑ angeben.

Voraussetzungen: Die Verteilungsfunktion der Amplituden der Gitterverzerrungen ist rechteckig, d. h. die Häufigkeit ist für alle Amplituden $\leq |\delta a/a|$ gleich groß, für größere Beträge Null. A und $\delta a/a$ sind von ϑ unabhängig (vgl. die Abschnitte a und b). Die erste Voraussetzung wird in Wirklichkeit nicht genau zutreffen. Ihre Zugrundelegung für die Einzelberechnung von A und $\delta a/a$ erfolgt aus Gründen der Einfachheit; unter

1) Dabei ist Fußnote 1 auf S. 461 sinngemäß zu beachten.

2) Dabei kann, abweichend von den Verhältnissen in Fig. 5 s_ϑ , für hinreichend kleine Werte von $A \cdot \delta a/a$ bei allen endlichen Werten von ϑ kleiner bleiben als b_A .

anderen Voraussetzungen würden die Ausgangsbeziehungen (25a, b) und die Endbeziehungen (27a, b) nicht in geschlossener Form auswertbar sein oder doch wesentlich komplizierter werden¹⁾. Auf Grund der ausführlichen Untersuchungen über den Einfluß der Verteilungsform auf die Reduktionsfunktion in Abschnitt 3d von Teil I (die außerdem auch für die Reduktion der Einflüsse von runden Präparaten und Blenden und der natürlichen Linienbreite erforderlich waren) lassen sich die möglichen Fehler in den so erhaltenen Werten nachträglich leicht abschätzen (s. Punkt 7).

Unter diesen Voraussetzungen ist die Reduktionsfunktion (4) anzuwenden mit

$$B = b; B_{\text{red}} = b_A; s = s_\delta, \quad (24)$$

wo b_A durch (19b) und (21), s_δ durch (23) gegeben ist. Diese Beziehungen lassen sich folgendermaßen umformen:

$$b \begin{cases} = \frac{b_A}{1 - s_\delta/4 b_A} & \text{für } b_A > s_\delta/2 \\ = s_\delta & \text{,, } b_A \leq s_\delta/2. \end{cases} \quad (25a)$$

$$(25b)$$

In Fig. 5 sind die Kurven für b_A , s_δ und b je als Funktion von ϑ gezeichnet für den Fall, daß Teilchengröße und Gitterverzerrungen bei allen Linien ungefähr gleich stark verbreiternd wirken (Teilbild a) und den Fall, daß bei höheren Reflexionswinkeln die Linienbreite vorwiegend bzw. ganz durch die Gitterverzerrungen bestimmt ist (Teilbild c). Man erkennt, in welchem verschiedenem Maße die Gesamtbreite b durch die Teilbreiten, je nach deren Verhältnis, bestimmt ist.

Setzen wir in (25a, b) die Werte (19b) und (23) für b_A und s_δ ein, so wird:

$$b \begin{cases} = \frac{R}{\frac{A \cos \vartheta}{\lambda} \left(1 - \frac{A \delta a}{\lambda a} \sin \vartheta \right)} & \text{für } b_A > s_\delta/2 \\ = 4 R \frac{\delta a}{a} \tan \vartheta & \text{,, } b_A \leq s_\delta/2. \end{cases} \quad (26a)$$

$$(26b)$$

d) Einzelberechnung von A und $\delta a/a$. Ob eine Linie unter (26a) oder (26b) fällt, kann man daran ersehen, ob $b/\tan \vartheta$ als Funktion von ϑ in ihrer Umgebung abnimmt oder konstant bleibt (vgl. Fig. 5). Im ersten

1) Die einfache geschlossene Auswertbarkeit der Beziehungen für A und $\delta a/a$ ist hierbei nicht absolut ausschlaggebend, sondern nur bezüglich der Mannigfaltigkeit der Verteilungen, die überhaupt als Näherungen für die wirkliche, heute noch nicht genau bekannte Verteilung in Frage kommen. Zu diesen gehört die rechteckige Verteilung als ein Grenzfall (vgl. Punkt 7).

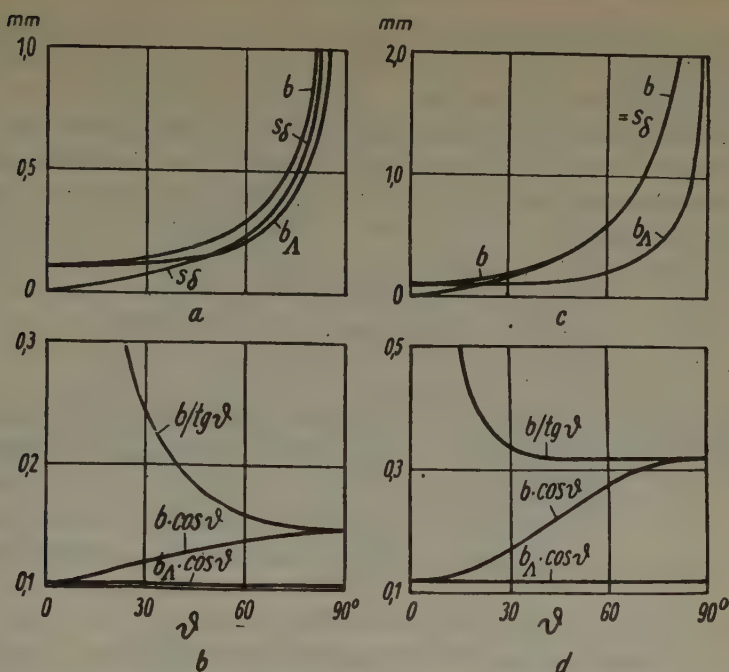


Fig. 5. Verlauf der Teilchengrößenbreite b_A , der Verzerrungsbreite s_δ und der physikalischen Breite b [berechnet nach (19b), (23) und (25a, b)], sowie von $b \cdot \cos \vartheta$, $b/tg \vartheta$ und $b_A \cdot \cos \vartheta$ mit dem Reflexionswinkel ϑ für $\Delta = 7 \cdot 10^{-8}$ cm und $\delta a/a = 0,08\%$ (Teilbilder a und b), sowie für $\Delta = 7 \cdot 10^{-6}$ cm und $\delta a/a = 0,2\%$ (Teilbilder c und d)

Fälle sind die zu bestimmenden Größen Δ und $\delta a/a$ durch zwei Werte von b bestimmt. Sind diese b_1 und b_2 und nehmen wir allgemein auch die Wellenlängen λ_1 und λ_2 als verschieden an, so erhalten wir zwei in Δ und $\Delta^2 \delta a/a$ lineare Gleichungen, deren Auflösung ergibt:

$$\Delta = \frac{R \left(\frac{b_2 \cos \vartheta_2}{\lambda_2} \lambda_1 \sin \vartheta_2 - \frac{b_1 \cos \vartheta_1}{\lambda_1} \lambda_2 \sin \vartheta_1 \right)}{\frac{b_1 \cos \vartheta_1}{\lambda_1} \frac{b_2 \cos \vartheta_2}{\lambda_2} (\lambda_1 \sin \vartheta_2 - \lambda_2 \sin \vartheta_1)} \quad \text{für } \Delta \frac{\delta a}{a} < \frac{\lambda_\nu}{2 \sin \vartheta_\nu} \quad (27a)$$

$$\frac{\delta a}{a} = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \left(\frac{b_2 \cos \vartheta_2}{\lambda_2} - \frac{b_1 \cos \vartheta_1}{\lambda_1} \right)}{\Delta \left(\frac{b_2 \cos \vartheta_2}{\lambda_2} \lambda_1 \sin \vartheta_2 - \frac{b_1 \cos \vartheta_1}{\lambda_1} \lambda_2 \sin \vartheta_1 \right)} \quad (\nu=1,2). \quad (27b)$$

Den expliziten Ausdruck für die Gültigkeitsbedingung erhält man aus (27b). Der Bau dieser Gleichungen ist durchsichtig. Nach (27b) ist z. B. $\delta a/a$ im wesentlichen bestimmt durch die Abweichung von $b_2 \cos \vartheta_2 / \lambda_2$ von $b_1 \cos \vartheta_1 / \lambda_1$ voneinander, d. i. die Abweichung der Verbreiterung von der

reinen Teilchengrößenverbreiterung, für welche $b \cos \vartheta / \lambda$ konstant ist. Diese Abweichung erkennt man sofort, wenn man $b \cos \vartheta / \lambda$ an Stelle von b als Funktion von ϑ aufzeichnet.

Ist $b/\text{tg} \vartheta$ konstant, so genügt nach (27b) die Breite einer Linie zur Berechnung von $\delta a/a$. Für Λ kann dann nur eine untere Grenze Λ_δ angegeben werden, welche sich aus (19b) und (23) mit $b_\Lambda = s_\delta/2$ ergibt. Insgesamt wird:

$$\delta a/a = \frac{b}{4 R \text{tg} \vartheta} \quad (28a)$$

$$\Lambda \geq \Lambda_\delta = \frac{\lambda}{2 \frac{\delta a}{a} \sin \vartheta} \quad (28b)$$

Für den praktisch meist zutreffenden Fall, daß die Wellenlänge für alle Linien denselben Wert $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2$ besitzt, geht (27a, b) über in

$$\Lambda = \frac{R \lambda (b_2 \cos \vartheta_2 \sin \vartheta_2 - b_1 \cos \vartheta_1 \sin \vartheta_1)}{b_1 \cos \vartheta_1 b_2 \cos \vartheta_2 (\sin \vartheta_2 - \sin \vartheta_1)} \quad \text{für } \Lambda \frac{\delta a}{a} < \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta}, \quad (29a)$$

$$\frac{\delta a}{a} = \frac{\lambda (b_2 \cos \vartheta_2 - b_1 \cos \vartheta_1)}{\Lambda (b_2 \cos \vartheta_2 \sin \vartheta_2 - b_1 \cos \vartheta_1 \sin \vartheta_1)} \quad (v = 1, 2). \quad (29b)$$

Die Beziehungen (28a, b) bleiben bestehen.

Man trägt dann zur Beurteilung der Abweichung der Verbreiterung von der reinen Teilchengrößenverbreiterung an Stelle von $b \cos \vartheta / \lambda$ einfacher $b \cos \vartheta$ als Funktion von ϑ auf, wie es in den Teilbildern b und d von Fig. 5 für die in den Teilbildern a und c angenommenen Werte von Λ und $\delta a/a$ geschehen ist. Außerdem sind die zugehörigen $b/\text{tg} \vartheta$ -Kurven gezeichnet. Im ersten Fall nimmt $b/\text{tg} \vartheta$ mit wachsendem ϑ dauernd ab, es können somit Λ und $\delta a/a$ mit zwei Wertepaaren der $b \cdot \cos \vartheta$ -Kurve aus den Gleichungen (29a, b) berechnet werden. Im zweiten Fall bleibt $b/\text{tg} \vartheta$ oberhalb $\vartheta = 41^\circ$ konstant, aus der Breite der Linien dieses Gebiets allein kann somit nach (28a) nur $\delta a/a$ genau berechnet werden, für Λ läßt sich lediglich die untere Grenze Λ_δ angeben. Aus der Breite zweier Linien mit $\vartheta < 41^\circ$ dagegen können auch in diesem Fall beide Größen nach (29a, b) genau berechnet werden.

Praktisch geht man zur Bestimmung von Λ und $\delta a/a$ so vor: Man zeichnet mit Hilfe der nach Reduktion der Meßwerte erhaltenen Werte der physikalischen Breite b (Punkt 3 bzw. 4) bei dem ϑ -Wert jeder Linie die Punkte $b \cos \vartheta$ und $b/\text{tg} \vartheta$ und dann die sich ihnen am besten anschmiegenden Kurven. Ihre Form ist aus Fig. 5 zu ersehen. Aus dem Verlauf der $b/\text{tg} \vartheta$ -Kurve kann man dann in der beschriebenen Weise entnehmen, ob die Gleichungen (29a, b) oder (28a, b) anzuwenden sind und im ersten Fall Λ und $\delta a/a$, im zweiten Fall Λ_δ und $\delta a/a$ berechnen. Da

die Werte der Winkelfunktionen für die einzelnen Linien schon von der Berechnung der Reflexionswinkel her vorliegen, so erfolgt die Berechnung von Δ und $\delta a/a$ praktisch sehr rasch.

An sich genügen hierfür die unmittelbar erhaltenen Werte der Breite zweier Linien. Die Aufzeichnung der $b \cos \vartheta$ - und $b/\tan \vartheta$ -Kurven unter Benutzung möglichst vieler Linien hat aber den Vorzug, daß man die Streuung der Meßpunkte ausgleichen kann und sofort die Mittelwerte von Δ und $\delta a/a$ der einzelnen Linien erhält. Gleichzeitig gewinnt man dadurch einen besseren Gesamtüberblick und kann aus der Größe und Art der Streuung der Meßpunkte um die gezeichneten Kurven die Genauigkeit der erhaltenen Werte und die Möglichkeit, Teilchenform und genauen Verzerrungszustand zu bestimmen, beurteilen. Allerdings sind die Schwierigkeiten, die bereits bei vorausgesetzter Kenntnis von Teilchengrößen- bzw. Verzerrungsbreite auftreten (vgl. die Abschnitte a und b), nunmehr bedeutend größer, da diese Breiten, die sich in zunächst unbekannter Größe gegenseitig überlagern, erst ermittelt werden sollen. Für solche Untersuchungen gelten allgemein die in den oben genannten Abschnitten gemachten Ausführungen.

Werden die Linien mit verschiedenen Wellenlängen λ_1 und λ_2 aufgenommen, so ergibt (27a, b) für den Fall gleicher Linienlage $\vartheta = \vartheta_1 = \vartheta_2$:

$$\Delta = \frac{R \left(\frac{b_2}{\lambda_2^2} - \frac{b_1}{\lambda_1^2} \right)}{\frac{b_1}{\lambda_1^2} \frac{b_2}{\lambda_2^2} (\lambda_1 - \lambda_2) \cos \vartheta} \quad \text{für } \Delta \frac{\delta a}{a} < \frac{\lambda_v}{2 \sin \vartheta} \quad (30a)$$

$$\frac{\delta a}{a} = \frac{\frac{b_2}{\lambda_2} - \frac{b_1}{\lambda_1}}{\Delta \left(\frac{b_2}{\lambda_2^2} - \frac{b_1}{\lambda_1^2} \right) \sin \vartheta} \quad (\nu = 1, 2). \quad (30b)$$

Die Beziehungen (28a, b) bleiben bestehen.

Für die Größe von $\delta a/a$ ist wieder die Abweichung von der reinen Teilchengrößenverbreiterung maßgebend, für welche nunmehr (wegen $\vartheta = \vartheta_1 = \vartheta_2$) b/λ konstant ist. Je mehr hierbei die Teilchengrößenbreite gegenüber der Verzerrungsbreite überwiegt, um so schmaler wird die Linie bei kleinerer Wellenlänge gegenüber der bei größerer Wellenlänge, wobei zu beachten ist, daß nicht gleichindizierte Linien, sondern solche mit gleichen Reflexionswinkeln zu vergleichen sind. Bei den letzten Linien kann bei hinreichend großem Teilchengrößenanteil der Fall eintreten, daß das bei größerer Wellenlänge verwaschene $\alpha_1 \alpha_2$ -Dublett bei kleinerer Wellenlänge aufgespalten wird, wodurch man bereits qualitativ beurteilen kann, ob die Teilchengrößenbreite neben der Verzerrungsbreite von Bedeutung ist oder nicht. Hierauf hat zuerst Wood (a. a. O.) hingewiesen. Bei der bekannten

Schwierigkeit, die Schärfe einer Linie bzw. die Aufspaltung eines Dubletts oder Änderungen derselben mit dem Auge auch nur einigermaßen richtig beurteilen zu können, sind solche Abschätzungen nur sehr roh; zur genauen Bestimmung von λ und $\delta a/a$ muß man die Breiten messen. Im allgemeinen wird man nicht zwei Linien mit gleichen Reflexionswinkeln erhalten und hat dann die allgemeinen Beziehungen (28a, b) anzuwenden, falls deren Gültigkeitsbeziehungen erfüllt sind, was man in jedem Einzelfalle nachprüfen muß. Demgegenüber kann man beim zuerst beschriebenen Verfahren an Hand der $b/\text{tg } \vartheta$ -Kurve unmittelbar erkennen, welche der Gültigkeitsbedingungen für die einzelnen Linien erfüllt ist. Außerdem gibt es eine Gesamtübersicht mit den oben erwähnten Vorteilen, die beim zweiten Verfahren fehlt, sofern man nicht mit jeder Wellenlänge verschiedene, genügend voneinander entfernte Linien aufnimmt, wodurch man aber das erste Verfahren nur mehrfach anwendet. Unter normalen Verhältnissen hat bei Benutzung der letzten Linien das zweite Verfahren den Vorzug, daß die zu reduzierenden Einflüsse kleiner sind als bei den ersten Linien, wodurch unter Umständen eine größere Genauigkeit in den Endergebnissen erzielt werden kann, besonders bei den nichtfokussierenden Anordnungen. Von Nachteil ist natürlich, daß man die Aufnahmen mit verschiedenen Röhren anfertigen muß und oft Schwierigkeiten haben wird, geeignete Wellenlängen zu finden, die genügend voneinander verschieden sind, ohne daß eine zu weich oder zu hart (Anregung der Eigenstrahlung des Präparats) wird.

6. Bestimmung von Teilchengröße und Gitterverzerrungen an drei Carbonyleisenpulvern.

Es wurden zwei mit P und H bezeichnete Carbonyleisenpulver mit verschiedenen Teilchengrößen untersucht¹⁾. Da beide beträchtliche Gitterverzerrungen aufwiesen, so wurde das Präparat P außerdem noch nach Glühen im Stickstoffstrom bei 450°C untersucht²⁾. Es wird in diesem Zustand mit P' bezeichnet. Die Aufnahmen erfolgten mit Co -Strahlung, gefiltert mit einer $1/100$ mm dicken Eisenfolie (zur Beseitigung der β -Linien und zur Herabsetzung der Schleierschwärzung), mit plattenförmigen Präparaten, zu deren Herstellung die Pulver in dünner Schicht mit Zaponlack auf geeignet zugeschnittene Objektträgerplättchen aufgebracht wurden. Zur Bestimmung der Nullstellung des Präparats (Anstellwinkel $\alpha = 0$)

1) Die Präparate wurden in dankenswerter Weise von dem Ammoniaklaboratorium der I.G.-Farbenindustrie in Ludwigshafen-Oppau überlassen.

2) Herrn Prof. Dr. Fricke, Stuttgart, danke ich auch an dieser Stelle bestens für das Glühen des Präparats.

wurden in ihrer Umgebung mit je 1° veränderter Einstellung Schattenbilder des Präparats an der Austrittsstelle des Primärstrahls aus der Kammer aufgenommen und dasjenige mit kleinster Schattenbreite, die mikroskopisch ausgemessen wurde, ausgesucht. Mit Hilfe einer an der Kammer angebrachten Gradeinteilung konnte so die Fokussierungsstellung

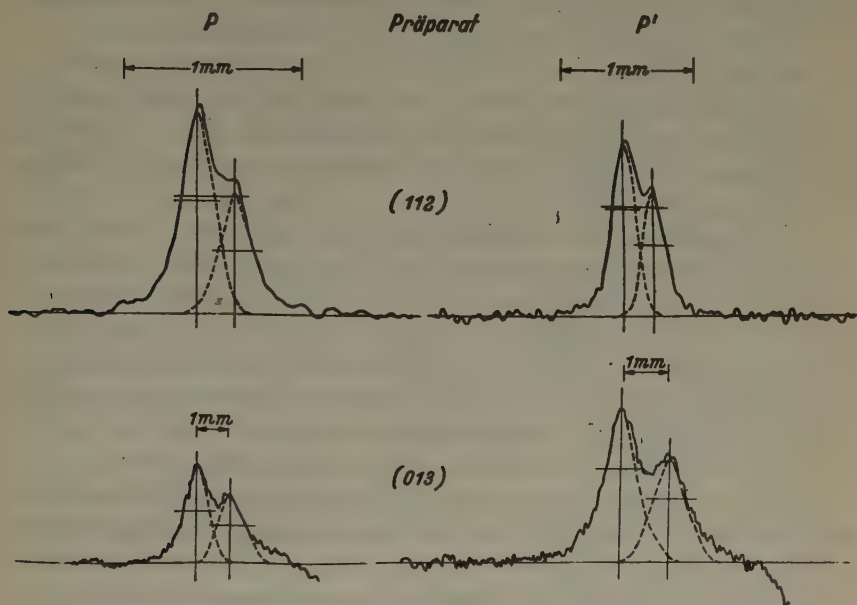


Fig. 6. Photometerkurven der (112)- und (013)-Linien der Carbonyleisenpulver *P* und *P'*. Verkleinerung der Wiedergabe 0,6. Werteangaben in den Tabellen II und III.

jeder Linie auf $\pm 1^\circ$ genau bestimmt werden. Der Durchmesser der genau am Kammerumfang angebrachten Rundblende betrug 0,1 mm. Die Belichtungszeiten wurden so gewählt, daß die maximalen Schwärzungen der Linien von der Größe 0,8 waren und somit Proportionalität zwischen aufgetroffener Intensität und Schwärzung bestand. Als Filmmaterial diente Agfa Sinofilm, entwickelt wurde in einer 1:5 verdünnten Hauff-Metholhydrochinonlösung 6 Minuten bei 18°C . Die Photometrierung erfolgte mit Hilfe eines Zeiss-Mikrophotometers bei einer Spaltlänge von 2 mm und Spaltbreiten zwischen 0,05 mm und 0,15 mm je nach Linienbreite. Die Vergrößerung des Photometers wurde so groß gewählt (7- bis 50fach), daß die Linien mit dem Maßstab bequem und mit einem gegenüber den sonstigen zufälligen Fehlern praktisch zu vernachlässigenden Fehler ausgemessen werden konnten. In Fig. 6 sind die Photometerkurven

der (112)- und (013)-Linien der Präparate P und P' in 0,6facher Verkleinerung gegenüber den Originalkurven wiedergegeben. Man erkennt, daß bereits die erstgenannten Liniendoublets soweit aufgespalten sind, daß sie in ihre Einzelkomponenten zerlegt und damit deren Breiten selbst bestimmt werden können¹⁾. Die ersten Linien (011) und (002) sind nicht aufgespalten. Ferner sieht man, daß das Verhältnis der Maximalintensitäten größer als $\frac{1}{2}$ ist; es wurde im Mittel zu 1 : 1,52 bestimmt.

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen II bis IV zusammengestellt. Soweit Fehlergrenzen für die Meßwerte angegeben sind, handelt es sich je um Mittelwerte aus zwei (in einem Falle vier) Einzelwerten, die je mit neuem Präparat und neuer Einstellung, teilweise von einem andern Beobachter²⁾ gewonnen wurden.

Die Durchführung der Reduktion ist für das Präparat P in Tab. II vollständig beschrieben, um die Bedeutung der einzelnen Faktoren für die verschiedenen Linien aufzuzeigen, in einem Falle, in dem die Teilchengröße einen verhältnismäßig großen Wert besitzt. Vom Präparat P' , bei dem die Verhältnisse ähnlich liegen, sind nur die Werte der reduzierten Breiten angegeben und vom Präparat H , dessen Linien wesentlich breiter sind und dementsprechend die Reduktionsfaktoren wesentlich näher an 1 liegen, nur die Werte der Meßbreite und der physikalischen Breite.

Die so erhaltenen $b \cdot \cos \vartheta$ - und $b/\text{tg } \vartheta$ -Kurven sind in Fig. 7 gezeichnet. Man sieht, daß die Meßpunkte um die Kurven, die den theoretisch zu erwartenden Verlauf in guter Näherung besitzen, nur wenig streuen. Nur die Punkte der Linie (002) fallen bei beiden Präparaten P und H im Anlieferungszustand merklich heraus; die Abweichungen liegen deutlich außerhalb der Meß- und Auswertungsfehler und dürften auf eine Anisotropie des Verzerrungszustandes in beiden Präparaten zurückzuführen sein, da sie bei dem Präparat P' im geglähten Zustand fehlen. Eine nähere Untersuchung dieser Verhältnisse wurde noch nicht durchgeführt.

Aus Fig. 7 erkennt man, daß die Präparate im Anlieferungszustand Gitterverzerrungen besitzen, da ihre $b \cdot \cos \vartheta$ -Kurven mit ϑ ansteigen. Diese Verzerrungen sind so groß, daß sie die physikalische Breite in der Umgebung der letzten Linien innerhalb der Fehlergrenzen allein bestimmen,

1) Die aus den Gesamtbreiten dieser Linien durch Reduktion des $\alpha_1\alpha_2$ -Einflusses, die nur näherungsweise erfolgen kann, da die Gültigkeitsbedingung von (9a) nicht mehr erfüllt ist, sich ergebenden Werte von B_{red}^2 stimmen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen für die Reduktion mit den in den Tabellen 2 und 3 angegebenen, aus den Meßwerten der α_1 -Linien erhaltenen Werten überein.

2) Herrn Dr. Hendus, Stuttgart, danke ich auch an dieser Stelle bestens für die Durchführung des größten Teils der Messungen an den Präparaten P und H .

da $b/\operatorname{tg} \vartheta$ in diesem Gebiet konstant bleibt. Bei geglühtem Präparat P' dagegen ist $b \cdot \cos \vartheta$ innerhalb der Fehlergrenzen konstant, es liegen also keine Gitterverzerrungen mehr vor.

Die erhaltenen Werte von λ und $\delta a/a$ sind in den Tabellen angegeben. Die aus zwei Linienpaaren beim Präparat P sich ergebenden Werte stimmen sehr gut überein und die aus den ersten Linien sich ergebenden Werte von $\delta a/a$ gut mit denen aus den letzten Linien. Man darf in dieser Übereinstimmung einen mittelbaren Beweis für die Richtigkeit und Geschlossenheit des beschriebenen Reduktions- und Auswertungsverfahrens zur Bestimmung von λ und $\delta a/a$ erblicken. Erhärtert wird dieser durch das Erwartungen entsprechende Ergebnis, daß durch das Glühen die vorher sehr beträchtlichen Gitterverzerrungen vollständig zum Verschwinden gebracht werden können, während die Teilchengröße innerhalb der Fehlergrenzen ungeändert bleibt.

Abschließend sei bemerkt, daß sich nach den Angaben der I.G.-Farbenindustrie mit Hilfe der Teilchengrößenformel von Brill¹⁾ unter Verwendung nichtabsorbierender runder Stäbchen, bei Vernachlässigung der Einflüsse von Blende und natürlicher Linienbreite, die Werte $\lambda = 3 \cdot 10^{-6}$ cm für das Präparat P und $0,8 \cdot 10^{-6}$ cm für das Präparat H ergeben haben. Über die in den Präparaten enthaltenen Gitterverzerrungen können auf diese Weise keine Angaben gemacht werden,

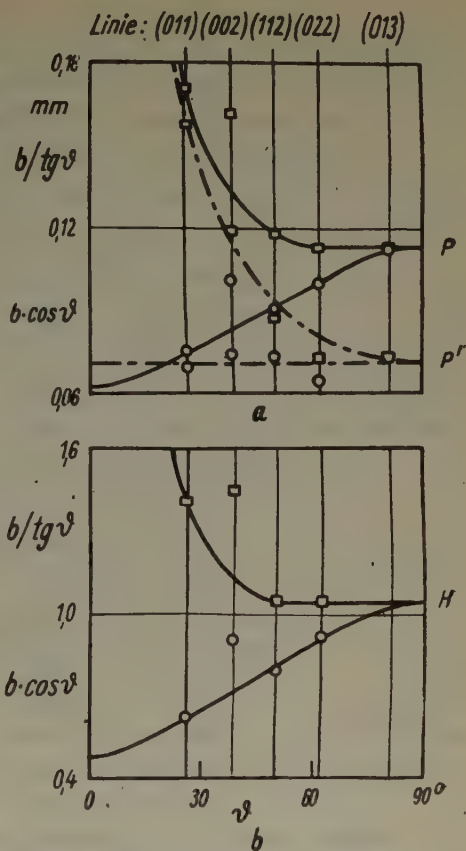


Fig. 7. Verlauf von $b \cdot \cos \vartheta$ (Meßpunkte \circ) und $b/\operatorname{tg} \vartheta$ (Meßpunkte \square) mit ϑ für die Präparate P und P' (Teilbild a, ausgezogene bzw. strichpunktierte Kurven) und H (Teilbild b). Die Meßwerte sind den Tabellen II bis IV entnommen.

1) R. Brill, Z. Kristallogr. 95 (1936) 455.

Tabelle II. Berechnung von Teilchengröße Λ und Gitterverzerrungen $\delta a/a$ des Carboneisenpulvers P . Plattenförmige Präparate, jede Linie fokussiert. Kammerhalbmesser $R = 40$ mm. Rundblende, Durchmesser $D = 0,1$ mm

Linie	(011)	(002)	(112) ²⁾	(022)	(013) ²⁾	
θ	26,2°	38,7°	49,9°	62,1°	81,0°	
$\cos \theta$	0,897	0,781	0,645	0,470	0,163	
$\lg \theta$	0,492	0,798	1,185	1,876	6,057	
Meßwerte	9,2±0,1 ¹⁾	10,6	8,0	3,0	6,0±0,1 ²⁾	mm
bei Vergrößerung	50	40	40	10	7	
Liniencharakter	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2$	α_1	α_1	α_1	
B_0	0,184	0,265	0,2	0,3	0,858	mm
s_p	0,05	0,05	0,05	0,1	0,16	mm
s_p/B_0	0,272	0,189	0,25	0,333	0,186	
z_p nach (7)	0,927	0,950	0,932	0,908	0,950	
B_{red}^p	0,170	0,252	0,186	0,272	0,815	mm
s'_α [nach (9a, b); $n = 1,52$]	0,136	0,222	—	—	—	mm
$s'_\alpha/B_{\text{red}}^p$	0,799	0,880	—	—	—	
z_α nach (9a)	0,725	0,678	—	—	—	
B_{red}^α	0,124	0,171	0,186	0,272	0,815	mm
s'_D nach (15')			0,0952			mm
$s'_D/B_{\text{red}}^\alpha$	0,768	0,556	0,509	0,350	0,117	
z_D nach (15')	0,741	0,832	0,850	0,902	0,970	
B_{red}^D	0,092	0,142	0,159	0,245	0,790	mm
$s'_{\Delta\lambda}$ nach (16')	0,028	0,046	0,067	0,110	0,351	mm
$s'_{\Delta\lambda}/B_{\text{red}}^D$	0,310	0,326	0,433	0,449	0,445	
$z_{\Delta\lambda}$ nach (16')	0,916	0,910	0,877	0,870	0,871	
b	0,084	0,129	0,140	0,213	0,689	mm
$b \cdot \cos \theta$	0,075	0,101	0,090	0,100	0,112	mm
$b/\lg \theta$	0,171	0,162	0,118	0,114	0,114	mm
Berechnung von Λ und $\delta a/a$ mit den b -Werten der bezeichneten Linien	$\Lambda = 1,16 \cdot 10^{-5}$ cm; $\delta a/a = 0,064\%$.			$\delta x/a = 0,07\%$ (nach 28a)		
	$\Lambda = 1,18 \cdot 10^{-5}$ cm; $\delta a/a = 0,067\%$ (nach 29a, b)					

1) Mittelwert aus vier, davon je zwei voneinander unabhängigen Meßwerten.

2) Mittelwert aus zwei voneinander unabhängigen Meßwerten.

3) S. Fig. 6.

Tabelle III. Berechnung von Teilchengröße Λ und Gitterverzerrungen $\delta a/a$ des im Stickstoffstrom bei 450°C geglühten Carboneisenpulvers P' . Aufnahmedaten wie in Tabelle II.

Linie	(011)	(002)	(112) ²	(022)	(013) ²	
Meßwerte ¹⁾	9,0±0,2	12,2±0,3	5,3±0,2	6,5±0,1	9,1±0,5	mm
bei Vergrößerung	50	50	30	30	15	
Linieneharakter	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2$	α_1	α_1	α_1	
B_0	0,180	0,244	0,177	0,216	0,606	mm
B_{red}^2	0,166	0,231	0,163	0,199	0,585	mm
B_{red}^2	0,118	0,138	0,163	0,199	0,585	mm
B_{red}^D	0,086	0,108	0,134	0,171	0,560	mm
b	0,078	0,095	0,144	0,137	0,449	mm
$b \cdot \cos \vartheta$	0,070	0,074	0,073	0,064	0,073	mm
$b/\text{tg } \vartheta$	0,158	0,119	0,088	0,073	0,074	mm

$b \cdot \cos \vartheta$ ist innerhalb der Fehlergrenzen konstant, der Mittelwert beträgt:
 0,071 mm \pm 5%. Damit wird: $\Lambda = 1 \cdot 10^{-5}$ cm; $\delta a/a = 0$. [nach (29a, b)].

1) Mittelwerte aus zwei voneinander unabhängigen Meßreihen.

2) S. Fig. 6.

Tabelle IV. Berechnung von Teilchengröße Λ und Gitterverzerrungen $\delta a/a$ des Carboneisenpulvers H . Aufnahmedaten wie in Tabelle II.

Linie	(011)	(002)	(112)	(022)	
Meßwerte	5,55±0,1 ¹⁾	9,0	9,95±0,2 ¹⁾	6,6	mm
bei Vergrößerung	7	7	7	3	
Linieneharakter	$\alpha_1 + \alpha_2$				
B_0	0,793	1,29	1,42	2,2	mm
b	0,69	1,16	1,24	1,96	mm
$b \cdot \cos \vartheta$	0,62	0,90	0,80	0,92	mm
$b/\text{tg } \vartheta$	1,41	1,45	1,04	1,04	mm
Berechnung von Λ und $\delta a/a$ mit den b -Werten der bezeichneten Linien	$\Lambda = 1,5 \cdot 10^{-8}$ cm; $\delta a/a = 0,64\%$ [nach (29a, b)].		$\delta a/a = 0,65\%$ [nach (28a)].		

1) Mittelwerte aus je zwei voneinander unabhängigen Einzelwerten.

da die gesamte physikalische Verbreiterung auf Teilchenkleinheit zurückgeführt wird. Die angegebenen Werte betragen rund den 3. Teil bzw. die Hälfte der von uns erhaltenen Teilchengrößenwerte. Der stärkere Unterschied im ersten Falle rührt daher, daß die bei ihm vernachlässigten Faktoren einen bedeutenderen Einfluß auf die Linienbreite gegenüber der physikalischen Breite besitzen als im zweiten Fall.

7. Genauigkeit und Grenzen der Verfahren.

Für oder gegen ein Aufnahme- und Auswertungsverfahren sprechen neben experimentellen, in der praktischen Durchführbarkeit liegenden Gründen, in erster Linie die in den Endergebnissen erreichbare Genauigkeit. Diese hängt von den unmittelbaren Meßfehlern, den Fehlern in der Reduktion, den Fehlern in der Einzelbestimmung von Teilchengrößen- und Verzerrungsbreite und schließlich von der Genauigkeit ab, mit der letztere formelmäßig in Abhängigkeit von Teilchengröße und Gitterverzerrungen beschrieben werden können.

Die Meßfehler werden in erster Linie durch Ungenauigkeiten in der Justierung der Aufnahmeanordnung und die Güte der Photometerlinien beeinflusst. Letztere selbst hängen in starkem Maße von den Schleierschwankungen ab, die ihrerseits durch die diffuse Streustrahlung in der Kammer und die Behandlung des Films beeinflusst werden. Es ist daher, wenn es die Genauigkeitsansprüche erfordern, unbedingt notwendig, diesen Punkten größte Sorgfalt zu widmen, also z. B. die Strahlung zu filtern und die für einen Film vorgeschriebenen Entwicklungsbedingungen genau zu beachten. Gerade der letzte Einfluß auf die Größe der Schleierschwankungen wird gewöhnlich unterschätzt. Auch durch eine genügend starke Vergrößerung beim Photometrieren kann man die Meßgenauigkeit erhöhen, da die Photometervergrößerung bei einem guten Photometer praktisch fehlerfrei ist; außerdem wird dadurch die Ausmessung der Linienbreite wesentlich erleichtert. Die hier in Teil I und II mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß man, ohne außergewöhnliche Sorgfalt anzuwenden, auch bei nur einem Meßwert von jeder Linie mit Meßfehlern von durchschnittlich weniger als 5% rechnen darf. Bei nichtfokussierenden Verfahren, bei denen die Intensitätsverhältniss der Linien bezüglich der Schleierintensität etwas ungünstiger sind, dürften sie etwas größer sein.

Für die hier angegebenen Reduktionsfunktionen wurde in Teil I ein mittlerer Fehler von 5% festgestellt. Es ist heute noch nicht möglich zu sagen, wie groß der bei mehreren Reduktionen auftretende Gesamtfehler genau ist, da man noch nicht angeben kann, wie sich die Einzelfehler gegenseitig beeinflussen. Um dies festzustellen, müßten erst umfang-

reichere Versuche unter systematischer Abänderung der Aufnahmebedingungen angestellt werden. Unter Berücksichtigung der Gesamtergebnisse des letzten Punktes wird man sagen dürfen, daß die Fehler in der physikalischen Breite beim fokussierenden Verfahren, bei dem der Präparatgrößeneinfluß wegfällt, etwa 10% betragen. Bei den nichtfokussierenden Verfahren, wird er durch den Präparatgrößeneinfluß größer und zwar um so mehr, je weniger die rechnerisch vorausgesetzten Primärstrahlbedingungen (Abschnitt 3b) in Wirklichkeit zutreffen. Diese Abweichungen können unter Umständen bewirken, daß schon die unter alleiniger Berücksichtigung des $\alpha_1\alpha_2$ -Einflusses erhaltenen Breiten kleiner sind, als die Präparatgrößebreite theoretisch sein dürfte, wenn die Voraussetzungen erfüllt wären. In diesen Fällen ist offenbar der Primärstrahl nur in einem so kleinen Bereich tatsächlich intensiv, daß dieser nur einen geringen Teil der in Rechnung gesetzten Präparatgröße ausmacht. In ähnlicher Weise kann sich eine Textur des Präparats auswirken. Wenn man aber darauf achtet, daß diese Bedingungen mindestens näherungsweise erfüllt sind, so wird man bei vollständiger Reduktion mit Fehlern von etwa 10–20% in der physikalischen Breite rechnen können. Wie schon in Abschnitt 4b erwähnt wurde, ist es ein großer Vorzug des Jonesschen Verfahrens, daß bei diesem die besonderen Aufnahmebedingungen keine Rolle spielen, sofern man nur Eich- und Untersuchungspräparat unter gleichen Bedingungen aufnehmen kann. Allgemein wird die Fehlermöglichkeit mit abnehmender Präparatgrößebreite, also mit Annäherung an $\vartheta = 90^\circ$ (s. Fig. 4) geringer.

Die Einzelberechnung von Teilchengrößen- und Verzerrungsbreite wird in erster Linie durch die Annahme über die Form der Verteilung der Gitterverzerrungen beeinflusst. Die von uns gemachte Annahme, daß diese rechteckig ist, stellt sicher einen in Wirklichkeit nicht zutreffenden Grenzfall dar. Den anderen Grenzfall dürfte die nahezu dreieckige Verteilung bilden, bei welcher die Verteilungsdichte vom Maximalwert rasch nach beiden Seiten abfällt. Wie eine eingehende Untersuchung¹⁾ ergeben hat, bleiben unter Zugrundelegung dieser Verteilung die bisherigen allgemeinen Verhältnisse bestehen, es tritt nur eine Verschiebung in der Größe der Werte von b_A und s_s gegenüber den bei rechteckiger Verteilung sich ergebenden Werten auf. Diese beträgt je nach dem Gebiet, in welchem s_s/b_A liegt, bis zu 20% bei b_A und bis zu 50% bei s_s . Der letztere Wert wird jedoch nur angenommen, wenn s_s schon sehr klein ist. Da die wirkliche Verteilung in der Mitte zwischen den beiden genannten Grenzfällen liegen dürfte, so wird man mit einem mittleren Fehler von 20% in den beiden

1) Veröffentlichung erfolgt in einer späteren Mitteilung.

Einzelbreitenwerten rechnen können, unter Einschluß der Reduktionsfehler also mit etwa 30%. Das besagt, daß ihre errechneten Werte mit einem Fehler dieser Größe von den bei der wirklichen Verteilung vorhandenen Werten abweichen können. Für die Verzerrungen gilt dasselbe wie für die Verzerrungsbreite, da die Beziehung (23) zwischen beiden unabhängig von der Verteilungsform besteht. In der Beziehung (19b) zwischen Teilchengröße und Teilchengrößenbreite dagegen hängt der auftretende Zahlenfaktor, dem wir den Wert 1 gegeben haben, von der Verteilung der Teilchengröße ab, und zwar kann er je nach der Verteilungsform bis zu 30% kleiner werden¹⁾. Selbst unter der Annahme gleichgroßer Teilchen haben die verschiedenen Berechnungen²⁾ bis zu 10% voneinander verschiedene Werte ergeben³⁾. Auf Grund des obengenannten möglichen Fehlers in der Teilchengrößenbreite von etwa 20% kann der in der beschriebenen Weise berechnete Wert der Teilchengröße von dem wirklichen Mittelwert um etwa 30–50% abweichen.

Man mag geneigt sein, diese Fehlergrenzen im Hinblick auf die bei andern physikalischen Erscheinungen auftretenden Fehlergrenzen als unverhältnismäßig hoch zu bezeichnen und dementsprechend den Wert der Ergebnisse gering zu bewerten. Man muß aber dabei berücksichtigen, daß man es hier nicht mit wohldefinierten und wahrscheinlich auch nicht immer in gleicher Weise auftretenden Zuständen zu tun hat. Solange es nicht gelingt, die genaue Verteilung der einzelnen Größen anzugeben, ein Ziel, von dem wir noch weit entfernt sind, beschreibt die Angabe je eines bestimmten Wertes derselben den wirklichen Zustand nur unvollständig und hierfür genügt die erreichte Genauigkeit zunächst vollständig. Wesentlich ist heute, daß man innerhalb der Fehlergrenzen der von diesen Unbestimmtheiten unabhängigen physikalischen Breite angeben kann, in welcher Weise sich zwei Präparatzustände hinsichtlich Teilchengröße und Gitterverzerrungen unterscheiden und in der Festlegung des dazu geeigneten Verfahrens wird die Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen erblickt. Unter diesem Gesichtspunkt sind auch die Zahlwertangaben in den Tab. II bis IV zu bewerten.

Die bisherigen Ausführungen gelten, solange die einzelnen Faktoren s/B nicht zu nahe an 1 liegen, denn dann wird nach Fig. 3 die am häufigsten auftretende Reduktionsfunktion (4) bei rechteckiger Verteilung unbestimmt. Es gibt also unter jeder Aufnahmebedingung eine Grenze für die Linienbreite, bei deren Auftreten die genaue Berechnung von Teilchen-

1) F. W. Jones, a. a. O.

2) S. Fußnote 4 auf S. 460.

3) Wir haben dem Vorschlag von Jones entsprechend den Zahlenfaktor gleich 1 gesetzt.

größe und Gitterverzerrungen nicht mehr möglich ist. Wie man aus den Tabellen II und III erkennt, ist sie bei den ersten Linien der Eisenpulver P und P' nahezu erreicht und zwar insbesondere infolge des Blendengrößen- und des $\alpha_1\alpha_2$ -Einflusses. Erstere kann noch kleiner gewählt werden, so daß man die unter normalen Verhältnissen beim fokussierenden Verfahren aus den ersten Linien noch genau bestimmbare Teilchengröße zu etwa $3 \cdot 10^{-5}$ cm ansetzen kann. Mit den mittleren und letzten Linien kommt man trotz des Wegfalls der Reduktion des $\alpha_1\alpha_2$ -Einflusses wegen des größeren Einflusses der natürlichen Linienbreite ebenfalls nur bis zu etwa $3 \cdot 10^{-5}$ cm. Bei den nichtfokussierenden Verfahren kann diese Grenze wegen des Präparatgrößeneinflusses bis zu zwei Größenordnungen kleiner sein, weshalb diese Verfahren bei den untersuchten Eisenpulvern P und P' , wie man an Hand der Tab. II und III erkennt, im allgemeinen nicht mehr hätten angewandt werden können. Entsprechendes gilt für die Gitterverzerrungen, die außerdem ihrerseits eine Teilchengrößengrenze bewirken können (s. Abschnitt 5d). Die im Einzelfall bestehenden Grenzwerte für Δ und $\delta a/a$ kann man mit Hilfe der in den Punkten 3—5 angegebenen Beziehungen leicht berechnen.

Unter besonders sorgfältigen Bedingungen ist es Zehender¹⁾ gelungen, die Teilchengröße gegossener und rekristallisierter Metalle zu bestimmen (merkliche Gitterverzerrungen treten bei diesen, wie besonders nachgewiesen wurde, nicht auf) und die dabei gewonnenen Erfahrungen haben gezeigt, daß man aus Linien mit genügend kleinen Reflexionswinkeln, deren $\alpha_1\alpha_2$ -Dübel dann getrennt ist und die einen sehr geringen Einfluß der natürlichen Linienbreite besitzen, mit dem fokussierenden Plattenverfahren, das hierbei selbstverständlich angewandt werden muß, Teilchen bis zu einer Größe von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ cm ausmessen, also den Anschluß an das mikroskopisch erfaßbare Gebiet gewinnen kann.

8. Zusammenfassung.

Es werden die Aufnahmebedingungen untersucht, die für eine einwandfreie Reduktion der gemessenen Linienbreite auf die durch Teilchengröße Δ und Gitterverzerrungen $\delta a/a$ allein bestimmte physikalische Breite erforderlich sind und die Reduktionsfunktionen der einzelnen Einflüsse für plattenförmige sowie runde absorbierende und nichtabsorbierende Präparate auf Grund der Ergebnisse von Teil I aufgestellt.

Es werden die Beziehungen angegeben, welche die Einzelwerte von Δ und $\delta a/a$ aus den Werten der physikalischen Breite zweier Linien un-

1) S. Fußnote auf S. 442.

mittelbar zu berechnen gestatten und deren praktischen Anwendungsmöglichkeiten beschrieben.

An zwei Carbonyleisenpulvern wird mit plattenförmigen Präparaten bei fokussierender Einstellung auf jede Linie die Bestimmung von λ und $\delta a/a$ durchgeführt. Die Rechnung ergibt bei beiden Pulvern mit Teilchengrößen von rund $1 \cdot 10^{-5}$ cm und $1 \cdot 10^{-6}$ cm beträchtliche Gitterverzerrungen (0,07 bzw. 0,65%). Diese können, wie am ersten Pulver nachgewiesen wird, durch Glühen im Stickstoffstrom zum Verschwinden gebracht werden, dabei ändert sich die Teilchengröße nicht. Diese Befunde, die ganz den Erwartungen entsprechen, zeigen, wie unvollständig die Beschreibung eines Präparatzustandes durch Angabe der Teilchengröße allein, wie es bisher der Fall war, sein kann.

Eine Fehlerabschätzung ergibt, daß die möglichen Fehler in λ und $\delta a/a$, solange man über ihre Verteilung keine genaueren Angaben machen kann, etwa 30% betragen. Dagegen ist es innerhalb der Fehlergrenzen der physikalischen Breite von etwa 10—20% (je nach Präparatform) möglich, anzugeben, in welcher Weise sich zwei Präparatzustände hinsichtlich Teilchengröße und Gitterverzerrungen voneinander unterscheiden.

Eingegangen am 12. Februar 1944.

Fläche hkl	Anzahlen von Nachbarn der Oberflächenbausteine nach dem Schema				Anzahlen von Nachbarn auf der je wahrscheinlichsten Stufe nach dem Schema			
	n_1	n_2	n_3	n_4	n_1	n_2	n_3	n_4
011	in 6	4	7	14	in 5	3	6	12
	ad 2	2	5	10 ¹⁾	ad 3	3	6	12
001	in 4	5	8	12	in 4	4	6	12
	ad 4	1	4	12	ad 4	2	6	12
112	in 5	3	7	14	in 5	3	6	12
	ad 3	3	5	10	ad 3	3	6	12
111	in 4	3	9	12	in 4	3	7	12
	ad 4	3	3	12	ad 4	3	5	12
012 ²⁾³⁾	in 4	4	6	12	in 4	4	6	12
	ad 4	2	6	12	ad 4	2	6	12
013 ³⁾	in 4	4	6	14	in 4	4	6	12
	ad 4	2	6	10	ad 4	2	6	12
233 ³⁾	in 4	3	7	13	in 4	3	7	12
	ad 4	3	5	11	ad 4	3	5	12
123	in 5	3	6	12	in 5	3	6	12
	ad 3	3	6	12	ad 3	3	6	12
116	in 4	3	7	12	in 4	3	7	12
	ad 4	3	5	12	ad 4	3	5	12
122 ³⁾	in 4	3	7	12	in 4	3	7	12
	ad 4	3	5	12	ad 4	3	5	12
1		2				3		

1) Die Atome könnten an dieser Fläche energetisch fast ebenso gut in einer Zwischenlage Platz finden, entsprechend etwa den Nachbarn $3|0|3$...

2) Das Wachstum an dieser Fläche geht intermittierend über zwei Netzebenen vor sich.

3) Die Stufen dieser Flächen sind höchst instabil, die Flächen schwenken dadurch leicht zur Zone $[111]$ über, evtl. unter Vergrößerungserscheinungen. Hierin dürfte auch die Erklärung für die von F. Skaupy, Z. techn. Physik 5 (1924) 563, und R. P. Johnson, Physic. Rev. 53 (1938) 766; 54 (1938) 459, entdeckten und von R. W. Schmidt, Z. Physik 120 (1942) 69, näher studierten eigentümlichen Zähnung („Gleichstromeffekt“) zu suchen sein, die beim Glühen von W-Drähten mit Gleichstrom erscheint.

I.

Flächenkonzentration c mal r_1^2	Atomabstand in der dichtesten Bausteinkette	Spezifische Oberflächenenergie σ_{hkl} mal r_1^2/φ_1	Die Fläche erscheint an der Gleichgewichtsform, wenn
$\sqrt{2}$	r_1	$\frac{2 + 2\alpha + 6\beta + 14\gamma}{\sqrt{2}}$	$\varphi_1 > 0$ also stets
1	r_2	$2 + \alpha + 4\beta + 10\gamma$	$\varphi_2 > 0$ $\left(r_2 = r_1 \cdot \sqrt{\frac{4}{3}}\right)$
$\sqrt{\frac{2}{3}}$	r_1	$\frac{4 + 4\alpha + 10\beta + 24\gamma}{\sqrt{6}}$	$\varphi_3 > 0$ $\left(r_3 = r_1 \cdot \sqrt{\frac{8}{3}}\right)$
$\frac{1}{\sqrt{3}}$	r_3	$\frac{3 + 3\alpha + 6\beta + 18\gamma}{\sqrt{3}}$	$\varphi_3 > 0$
$\frac{1}{\sqrt{5}}$	r_2	$\frac{4 + 3\alpha + 10\beta + 22\gamma}{\sqrt{5}}$	$\varphi_4 > 0$ $\left(r_4 = r_1 \cdot \sqrt{\frac{11}{3}}\right)$
$\frac{2}{\sqrt{10}}$	r_2	$\frac{6 + 4\alpha + 14\beta + 30\gamma}{\sqrt{10}}$	$\varphi_4 > 0$
$\sqrt{\frac{2}{11}}$	r_3	$\frac{8 + 8\alpha + 18\beta + 48\gamma}{\sqrt{22}}$	$\varphi_4 > 0$
$\frac{1}{\sqrt{14}}$	r_1	$\frac{6 + 6\alpha + 16\beta + 38\gamma}{\sqrt{14}}$	$\varphi_7 > 0$ $\left(r_7 = r_1 \cdot \sqrt{\frac{19}{3}}\right)$
$\sqrt{\frac{2}{19}}$	r_3	$\frac{12 + 8\alpha + 28\beta + 60\gamma}{\sqrt{38}}$	$\varphi_7 > 0$
$\frac{1}{3}$	r_3	$\frac{5 + 5\alpha + 12\beta + 31\gamma}{3}$	$\varphi_8 > 0$ $\left(r_8 = r_1 \cdot \sqrt{\frac{20}{3}}\right)$
4	5	6	7

den Atomen im Gitterverband additiv, von kleiner Reichweite und richtungsunabhängig sind¹⁾).

Die an einem kubisch raumzentrierten Gitter in Betracht kommenden Flächen sind in Tab. I zusammengestellt. Aus Fig. 1 ist der Zonenverband dieser Flächen zu ersehen. Das Schema $n_1|n_2|n_3|n_4 \dots$ soll nach Kossel²⁾

1) I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) 11 (1931) 342; I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. Kristallogr. 78 (1931) 373; Z. physik. Chem. (B) 26 (1934) 312.

2) W. Kossel, Leipziger Vorträge 1928, 18.

bedeuten, daß der betreffende Baustein n_1 erstnächste Nachbarn im Abstand $r_1 = a \frac{\sqrt{3}}{2}$ (a = Gitterkonstante), n_2 zweitnächste im Abstand $r_2 = a$, n_3 drittnächste im Abstand $r_3 = a \sqrt{2}$, n_4 viertnächste im Abstand $r_4 = a \frac{\sqrt{11}}{2}$ usw. besitzt. In der 2. Kolonne sind mit »in« die Nachbarn der Bausteine der äußeren Kristallflächennetzebene bezeichnet, mit »ad« die Nachbarn, die ein an diese angesetzter Baustein vorfinden würde. In der 3. Kolonne sind die entsprechenden Zahlen für die Bausteine des je wahrscheinlichsten Randes über der betreffenden Fläche angegeben. Die 4. Kolonne enthält die Netzebenenendichte, d. h. die Zahl der Bausteine einer einzelnen Netzebene pro Flächeneinheit. In der 5. Kolonne sind die kürzesten Abstände zweier Bausteine innerhalb der betreffenden Flächennetzebene, d. h. die dichtesten Netzreihen zusammengestellt.

Wir benutzen nun die bereits vielfach bewährte vereinfachende Annahme, daß die Abtrennungsarbeit eines Bausteins von einem benachbarten von der Gegenwart anderer Bausteine weitgehend unabhängig ist, und bezeichnen die zur Trennung von einem erstnächsten Nachbarn erforderliche Arbeit mit φ_1 , die von einem zweitnächsten entsprechend mit φ_2 usw.¹⁾ Mit Hilfe dieser Abtrennungsarbeiten lassen sich nunmehr die in der 6. Kolonne enthaltenen relativen spezifischen Oberflächenenergien rein schematisch angeben.

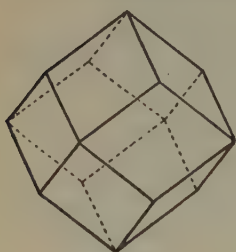


Fig. 2.

Die Gleichgewichtsform ist bei den nicht polaren Kristallen und bei gegebenem Gittertyp eine Funktion der Reichweite der zwischenatomaren Kräfte. Wirken z. B. nur erstnächste Nachbarn, d. h. kann man $\varphi_2 = \varphi_3 = \dots = 0$ setzen, so ist die Gleichgewichtsform ein einfaches Rhombendodekaeder. Mit Hilfe der Abtrennungsarbeiten der einzelnen Bausteine läßt sich dies folgendermaßen begründen. Das Rhombendodekaeder besitzt zwei Arten von Ecken (s. Fig. 2): Durch die einen gehen die Achsen der Zonen [001], durch die anderen die der Zonen [111]. Die Abtrennungsarbeiten der Bausteine in diesen Ecken sind:

$$\varphi_{[001]} = 4\varphi_1 + \varphi_2 + 4\varphi_3 + \dots; \quad \varphi_{[111]} = 4\varphi_1 + 3\varphi_2 + 3\varphi_3 + \dots,$$

während die Abtrennungsarbeit eines Bausteins von der Halbkristallage

$$\varphi_{\frac{1}{2}} = 4\varphi_1 + 3\varphi_2 + 6\varphi_3 + \dots$$

1) Vgl. insbesondere I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) 88 (1938) 451; Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A) 17 (1939) 141; R. Kaischew, L. Keremidschiew, Z. Metallk. 34 (1942) 201.

ist. Wirken nur erstnächste Nachbarn, so sind also die Bausteine in der Halbkristallage und in den Ecken gleich fest gebunden. Das Rhombendodekaeder ist demnach die stabile Form, um so mehr als das Gleichgewicht am endlichen Kristall, definiert durch den Druck in der Dampfphase, durch eine mittlere Abtrennungsarbeit $\bar{\varphi}_a$ gegeben ist, die kleiner ist als $\bar{\varphi}_\infty = \varphi_{\frac{1}{2}}$ und also auch als $\varphi_{[001]}$ und $\varphi_{[111]}$.

Wirken hingegen auch zweitnächste Nachbarn, so ergibt sich $\varphi_{[001]}$ nunmehr kleiner als $\varphi_{\frac{1}{2}}$. Der betreffende Eckbaustein ist bei hinreichend großen Kristallen im Gleichgewicht nicht mehr beständig. An seiner Stelle erscheint die Fläche 001, deren Inhalt an der Gleichgewichtsform noch durch die Bedingung gegeben ist, daß ihre mittlere Abtrennungsarbeit ebenfalls $\bar{\varphi}_a$ betragen muß.

Ist die Reichweite der zwischenatomaren Kräfte noch größer, sind z. B. auch drittnächste Nachbarn zu berücksichtigen, so wird auch $\varphi_{[111]} < \varphi_{\frac{1}{2}}$, und an der Gleichgewichtsform erscheinen noch die Flächen 112 und 111. Die Bedingung für das Auftreten der jeweiligen Flächen an der Gleichgewichtsform ist in Tab. I aus der 7. Kolonne zu ersehen.

Über die Reihenfolge der spezifischen Oberflächenenergiwerte σ_{hkl} sei noch folgendes gesagt: Wenn nur erstnächste Nachbarn wirken, so ist die Reihenfolge der σ -Werte eindeutig durch die Ausdrücke in Kolonne 6 der Tab. I gegeben:

$$\begin{aligned} \sigma_{011} : \sigma_{123} : \sigma_{112} : \sigma_{122} : \sigma_{233} : \sigma_{111} : \sigma_{012} : \sigma_{013} : \sigma_{116} : \sigma_{001} \\ = \sqrt{2} : \frac{6}{\sqrt{14}} : \frac{4}{\sqrt{6}} : \frac{5}{3} : \frac{8}{\sqrt{22}} : \sqrt{3} : \frac{4}{\sqrt{5}} : \frac{6}{\sqrt{10}} : \frac{12}{\sqrt{38}} : 2. \end{aligned}$$

σ_{011} hat stets den kleinsten und σ_{001} in diesem Falle den größten Wert.

Wirken noch zweitnächste Nachbarn, so hängt die Reihenfolge noch von dem Verhältnis $\varphi_2/\varphi_1 \equiv \alpha$ ab. Nehmen wir z. B. an, daß $\sigma_{111} = \sigma_{116}$ sei, so folgt mit großer Annäherung $\alpha = 0,5$ und daher:

$$\begin{aligned} \sigma_{011} : \sigma_{123} : \sigma_{112} : \sigma_{012} : \sigma_{001} : \sigma_{122} : \sigma_{013} : \sigma_{233} : \sigma_{111} : \sigma_{116} \\ = \frac{3}{\sqrt{2}} : \frac{9}{\sqrt{14}} : \sqrt{6} : \frac{11}{2\sqrt{5}} : \frac{5}{2} : \frac{5}{2} : \frac{8}{\sqrt{10}} : \frac{12}{\sqrt{22}} : \frac{3\sqrt{3}}{2} : \frac{16}{\sqrt{38}}. \end{aligned}$$

Nunmehr hat σ_{001} nicht, wie im vorangehenden Fall, den größten Wert, aber immerhin noch einen größeren als σ_{123} , σ_{112} und σ_{012} , obwohl 001 jetzt eine Gleichgewichtsformfläche ist, die drei anderen Flächen jedoch nicht.

Bei den bisherigen Abschätzungen (Cadmium)¹⁾ hat sich ergeben, daß die Sublimationswärme praktisch nur auf dem Einfluß erstnächster

1) Vgl. Fußnote auf S. 484.

Nachbarn beruht. Die zweitnächsten Nachbarn ergeben nur eine Korrektur. Diese Abschätzungen sind aber an Kristallgittern mit hexagonal dichtester Kugelpackung gemacht worden, bei denen der Einfluß der drittnächsten Nachbarn aus gitterstrukturellen Gründen nicht zu ermitteln ist, da er zu keinen neuen Gleichgewichtsformflächen führt. Der Einfluß der viertnächsten Nachbarn ergab sich bei diesem Gitter zu Null.

Tabelle II.

Gittertyp	r_2/r_1	r_3/r_1	r_4/r_1
kubisch raumzentriert	$\frac{2}{\sqrt{3}} = 1,15$	$\sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$	$\sqrt{\frac{11}{3}} = 1,91$
kubisch flächenzentriert	$\sqrt{2} = 1,41$	$\sqrt{3} = 1,73$	2
hexagonal dichteste Kugelpackung	$\sqrt{2} = 1,41$	$\sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$	$\sqrt{3} = 1,73$
kubisch einfach	$\sqrt{2} = 1,41$	$\sqrt{3} = 1,73$	2
Diamantgitter	$\sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$	$\sqrt{\frac{11}{3}} = 1,82$	$\sqrt{\frac{16}{3}} = 2,31$

Wie die in Tab. II zusammengestellten Verhältnisse zwischen den Abständen der erst-, zweit-, dritt- bzw. viertnächsten Nachbarn bei verschiedenen einfachen Gittertypen erkennen lassen, liegt nirgends das Verhältnis r_2/r_1 so nahe an 1 wie beim raumzentrierten kubischen Gitter. Es ist daher zu erwarten, daß bei keinem Gitter der Einfluß der zweitnächsten Nachbarn so groß sein wird wie beim kubisch raumzentrierten Gitter¹⁾.

Von den in Tab. II angeführten Gittertypen sind nur die drei ersten metallisch; der besseren Übersicht wegen wurden jedoch noch das einfach

1) Bei den metallischen Kristallen mit hexagonal dichtester Kugelpackung ist φ_2 noch nachweisbar, während φ_4 sich zu Null ergibt. φ_3 läßt sich, wie oben erwähnt, in diesem Falle prinzipiell nicht ermitteln. Das Verschwinden des Einflusses der Nachbarn tritt wahrscheinlich ein, wenn das Verhältnis der Abstände zwischen 1,63 und 1,73 liegt. Übertragen wir dieses Ergebnis auf das Wolframgitter, so ergibt sich auch hier, daß φ_3 noch nachweisbar und φ_4 a fortiori verschwinden sollte. Ein Einfluß weiter entfernter Nachbarn ist bei Metallen auch deshalb nicht zu erwarten, weil ihre Dielektrizitätskonstante praktisch unendlich groß ist. Vgl. hierüber auch R. Fricke, Z. physik. Chem. (B) 52 (1942) 290. Dort findet man auch den Zusammenhang zwischen gesamter und freier spezifischer Oberflächenenergie dargelegt.

kubische und das Diamantgitter hinzugefügt. Das Diamantgitter wirkt in Übereinstimmung mit seinem ausgeprägten Valenzcharakter als Antipode zum Wolframgitter.

Der eine von uns (St.) möchte auch an dieser Stelle der Deutschen Forschungsgemeinschaft seinen Dank für die Ermöglichung des Aufenthaltes in Deutschland aussprechen.

Breslau, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Universität.

Eingegangen am 7. Dezember 1943.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Eine geometrische Ableitung der Beziehungen zwischen primärem und reziprokem Gitter.

Von G. Menzer, Berlin-Dahlem.

Senkrecht auf jeder Netzebene ($h_1 h_2 h_3$) eines primären Kristallgitters steht ein Fahrstrahl vom Koordinatenursprung zum gleichindizierten Punkt ($h_1 h_2 h_3$) des dazugehörigen reziproken Gitters, und die Länge r dieses Fahrstrahls ist das Reziproke des Netzebenenabstandes $d_{h_1 h_2 h_3}$. Auf diesen beiden Beziehungen beruht im Grunde die Bedeutung des reziproken Gitters für die Strukturforschung. Die Beziehungen werden gewöhnlich vektoranalytisch abgeleitet. Für das polare Gitter gibt es außerdem eine elementare algebraische Ableitung von A. Johnsen¹⁾ die sich leicht auch für das reziproke Gitter umformen läßt.

Die Beziehungen können aber auch auf einem ganz einfachen geometrischen Wege anschaulich dargestellt werden, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Wir definieren zunächst als Koordinatenachsen X_i^* ($i = 1, 2, 3$) des reziproken Gitters die drei auf je einer Koordinatenebene $X_j X_{j'}$ ($j \neq i$, $j' \neq i$) des Kristallgitters senkrechten Geraden und als deren Einheitsstrecken (Gitterkonstanten) a_i^* die reziproken Werte der entsprechenden Netzebenenabstände, also

$$a_1^* = \frac{1}{d_{100}}, a_2^* = \frac{1}{d_{010}}, a_3^* = \frac{1}{d_{001}}. \text{ Nun ist } d_{100} = a_1 \cos(X_1, X_1^*) \text{ usw., also}$$

$$a_i^* = \frac{1}{a_i \cos(X_i, X_i^*)}, \quad (1)$$

worin X_i die Koordinatenachsen des primären Kristallgitters, a_i dessen Gitterkonstanten und (X_i, X_i^*) die Winkel zwischen den gleichindizierten Koordinatenachsen beider Gitter sind.

Wir stellen nun die allgemeine Frage, zu welchem Punkt des reziproken Gitters eine Gerade führt, die senkrecht auf einer beliebigen Netzebene des Kristallgitters steht und die

Länge $\frac{1}{d_{h_1 h_2 h_3}}$ aufweist. Die Antwort läßt sich aus der Fig. 1 ablesen. Hierin sei AD die Spur der auf der Zeichnungsebene senkrecht stehenden Netzebene

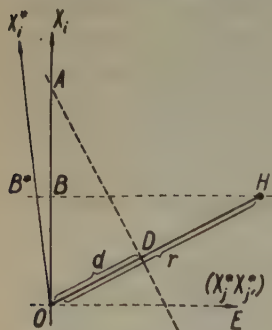


Fig. 1.

1) A. Johnsen, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 5 (1916) 32.

$(h_1 h_2 h_3)^1$, X_i eine beliebige Koordinatenachse des Kristallgitters, OE folglich die Spur der $X_j^* X_{j'}^*$ -Ebene; ferner sei $OH \perp AD$ und $OH = r_{h_1 h_2 h_3} = \frac{1}{d_{h_1 h_2 h_3}}$, und schließlich OX_i^* die auf OX_i nicht senkrechte dritte Koordinatenachse des reziproken Gitters, die im Gegensatz zu allen übrigen Geraden der Figur nicht in der Zeichenebene zu liegen braucht. Durch H sei eine zur $X_j^* X_{j'}^*$ -Ebene parallele Ebene gelegt, die die X_i -Achse in B , die X_i^* -Achse in B^* schneidet; OB^* ist damit die X_i^* -Koordinate des Punktes H .

Für die Strecke OA folgt aus der Definition der Millerschen (bzw. Laue-schen) Indizes die Länge a_i/h_i ; aus der Ähnlichkeit der Dreiecke OBH und ODA ergibt sich $OB:OH = OD:OA$, also $OB = \frac{rd_{h_i}}{a_i} = \frac{h_i}{a_i}$ und $OB^* = \frac{OB}{\cos(X_i, X_i^*)} = \frac{h_i}{a_i \cos(X_i, X_i^*)}$ oder bei Berücksichtigung von (1)

$$OB^* = a_i^* \cdot h_i.$$

Der Punkt H hat also das gleiche Symbol $(h_1 h_2 h_3)$ wie die Ebene des Kristallgitters, von der wir ausgingen. Alle Punkte H bilden in ihrer Gesamtheit ein einfaches Translationsgitter mit den Gitterkonstanten a_i^* .

Bemerkenswert ist, daß man bei der Ableitung fast ausschließlich mit einem einzigen Index i auskommt. Die Indizes j, j' werden nur bei der Festlegung der zur $X_j^* X_{j'}^*$ -Ebene parallelen Hilfsebene $HB B^*$ gebraucht.

1) Die drei Indizes können auch einen gemeinsamen Teiler n haben (Laue-sche Indizes); dann ist AD nicht die Spur einer wirklichen Netzebene $\left(\frac{h_1}{n}, \frac{h_2}{n}, \frac{h_3}{n}\right)$, sondern einer dazu parallelen Hilfsebene im Abstand $\frac{d_{h_1 h_2 h_3}}{n}$ vom Koordinatenursprung. Ihr entspricht der Fahrstrahl $\frac{n}{d_{h_1 h_2 h_3}}$ im reziproken Gitter; n ist die Ordnungszahl des Interferenzmaximums nach der Braggschen Konstruktion.

Max-Planck-Institut der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, Berlin-Dahlem.

Eingegangen am 10. April 1944.

Strukturbericht:

33. Titelsammlung.

(1. Juli bis 31. Dezember 1943.)

Bearbeitet von G. Menzer, Berlin-Dahlem.

I. Allgemeiner Teil.

1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

M. L. Allais, Étude d'ensemble des spectres *L* d'émission et d'absorption des éléments ytterbium 70 et lutécium 71. *Cahiers Physique* 1942, Nr. 7, 13—28 [zit. nach *J. Physique* [8] 4 (1943) 87 D].

D. Balarew, Berichtigung zu: Die neueste Theorie des Kristallwachstums. *Zbl. Mineral. [A]* 1941, 230. *N. Jahrb. Mineral., Monatsh. [A]* 1943, 24.

D. Balarew, Ist die Theorie von Kossel über das Kristallwachstum experimentell bestätigt? *N. Jahrb. Mineral., Monatsh. [A]* 1943, 86—88.

D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XIII. *Kolloid-Z.* 103 (1943) 221—228, 2 Fig.; D. Balarew und M. Nikolow, XIV. *Kolloid-Z.* 104 (1943) 78—86, 19 Fig.

G. H. Begbie, M. Born, K. Lonsdale, Thermal scattering of X-rays by crystals. *Nature [London]* 152 (1943) 19—20, 1 Fig.

W. F. Berg, Latent image formation. *Trans. Faraday Soc.* 39 (1943) 115—134, 4 Fig. — Gitterbetrachtung.

K. Birus, F. Möglich und R. Rompe, Zur Quantenausbeute der Kristallphosphore. *Verh. Dtsch. physik. Ges. [8]* 23 (1942) 77 (Vortragsreferat).

M. Blackman, Bemerkung über Ramans Theorie der spezifischen Wärme von festen Körpern. *Proc. phys. Soc. [London]* 54 (1942) 377—379 [zit. nach *CZ.* 114 (1943) II 992].

M. Born, Gitterdynamik und Röntgenstreuung. *Proc. phys. Soc. [London]* 54 (1942) 362—376 [zit. nach *CZ.* 114 (1943) II 987].

M. Born, On the stability of crystal lattices. IX. Covariant theory of lattice deformations and the stability of some hexagonal lattices. *Proc. Cambridge philos. Soc.* 38 (1942) 82—99, 2 Fig.

M. Born, The thermodynamics of crystal lattices, I. Discussion of the methods of calculation. *Proc. Cambr. phil. Soc.* 39 (1943) 100—103.

M. Born and M. Bradburn, The thermodynamics of crystal lattices. II. Calculation of certain lattice sums occurring in thermodynamics. *Proc. Cambr. phil. Soc.* 39 (1943) 104—113, 1 Fig.

M. Born, W. Ledermann, Density of frequencies in lattice dynamics. *Nature [London]* 151 (1943) 197—198.

M. Bradburn, The thermodynamics of crystal lattices. III. The equation of state for a face-centred cubic lattice. *Proc. Cambr. phil. Soc.* 39 (1943) 113—127, 8 Fig.

L. Bragg, Seeing ever-smaller worlds. *Nature* [London] 151 (1943) 545—547 (Vortrag).

□ L. Bragg, The history of X-ray analysis. (Science in Britain series; published for the British Council.) London, New York and Toronto: Longmans, Green & Co. 1943, IV + 24 S., 4 Tafeln [zit. nach *Nature* (London) 152 (1943) 463].

W. Bragg, Das sekundäre Röntgenspektrum von Sylvin: Theorie und Experiment. *Proc. physic. Soc.* [London] 54 (1942) 354—361 [zit. nach *CZ.* 114 (1943) II 1170].

G. Briegleb, Zur Theorie der Wasserstoff-Bindung. *Chem.* 56 (1943) 207 (Vortragsreferat).

R. Brill, Experimenteller Nachweis von Wasserstoff-Bindungen. *Chem.* 56 (1943) 207 (Vortragsreferat).

A. Burawoy, Bond energy, bond distance, and the nature of the covalent linkage. *Trans. Faraday Soc.* 39 (1943) 79—90.

Y. Cauchois, Sur la sensibilité de détection d'un élément pur ou en mélange d'après ses spectres de rayons X. *J. Chim. physique* 39 (1942) 161—173 [zit. nach *J. Physique* [8] 4 (1943) 87 D].

Y. Cauchois, Spectre *L* d'émission du bismuth. *Cahiers Physique* 1942, Nr. 7, 1—12 [zit. nach *J. Physique* [8] 4 (1943) 87 D].

Y. Cauchois, Spectre *L* du bismuth et niveaux caractéristiques de l'atome 83. II. Spectre *L* d'absorption et calcul des niveaux d'énergie. *Cahiers Physique* 1942, Nr. 8, 25—30 [zit. nach *J. Physique* [8] 4 (1943) 87 D].

Y. Cauchois, Remarques sur »anomalie« des absorptions *M*. Possibilité de détermination des niveaux les plus extérieurs des atomes d'après leurs spectres de rayons X de grande fréquence. *Applications. Disquisitiones Math. Physicae* 2 (1942) 319—330, 3 Fig.

Y. Cauchois, Sur une nouvelle famille de satellites dans les spectres *L* des éléments lourds et son intérêt pour la connaissance des états d'ionisation profonde multiple. *C. R. Acad. Sci. Paris* 216 (1943) 529—531, 1 Fig.

A. Charlesby, Bemerkung über den Vergleich der Hilfsmaxima in Elektronenbeugungs- und Röntgendiagrammen von Einkrystallen. *Proc. physic. Soc.* [London] 54 (1942) 379—387 [zit. nach *CZ.* 114 (1943) II 988].

P. N. Chirvinsky, Is the disintegration of atoms vectorial? *Mém. Soc. russe Minéral.* [2] 69 (1940) 489—493, russ. m. engl. Zusammenf.

D. Coster and A. Bril, The fine structure of the *L*-absorption edges of tungsten and tantalum and the electronic conduction band of these elements. *Physica* 10 (1943) 391—405, 11 Fig.

C. A. Coulson, Two-centre integrals occurring in the theory of molecular structure. *Proc. Cambridge philos. Soc.* 38 (1942) 210—223.

U. Croatto e M. Da Vià, La sovratensione dell'idrogeno in relazione alla composizione del materiale elettrodico. *Gazz. chim. ital.* 73 (1943) 117—133, 7 Fig. — Gitterbetrachtungen.

H. Dänzer, Über die Ausbeute an Röntgenstrahlen bei Höchstspannungsanlagen. *Ann. Physik* [5] 43 (1943) 182—186, 1 Fig.

U. Dehlinger und G. E. R. Schulze, Aufbau der Kristalle, 3. *Physik* 10 (1942) 35—49. — Sammelreferat.

H. Devaux, L'arrangement des particules flottant sur du mercure, sous l'influence d'un champ électrique. *J. Physique* [8] 4 (1943) 185—196, 58 Fig.

H. Ekstein, Diffraction des rayons X par des particules cristallines de forme sphérique. Méthode de calcul et application. *Cahiers Physique* 1941, Nr. 3, 33—38 [zit. nach *J. Physique* [8] 4 (1943) 50 D].

W. v. Engelhardt, Untersuchungen über die Schleifhärte des Quarzes und anderer fester Stoffe in verschiedenen Flüssigkeiten. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1942**, 7—34, 3 Fig. — Beziehung zum Gitter.

□ A. Findlay, Introduction to physical chemistry. 2. edit. Longmans **1942**, VII + 582 [zit. nach Philos. Mag. **33** (1942) 700—701].

H. Fischer, Die Rolle der Inhibitoren bei der elektrolytischen Metallabscheidung. Z. Elektrochem. **49** (1943) 342—356, 376—382, 18 Fig.

R. Fricke, Zum Begriff des »Teilchens«. Naturwiss. **31** (1943) 369. — »Teilchen« = Kristallkorn.

R. Fricke, Eigenschaften und Auswirkungen aktiver fester Stoffe und Oberflächenchemie. Naturwiss. **31** (1943) 469—482. — Zusammenfassender Aufsatz.

E. Fues, Über dynamische Raumgitterbeugung im Verlauf der Kikuchi-Linien. Chem. **56** (1943) 164 (Vortragsreferat).

P. Gombás, Erweiterung der statistischen Theorie des Atoms. Z. Physik **121** (1943) 523—542, 2 Fig.

□ P. Groen, Orde en wanorde in de eenvoudigste roosters. Diss. Amsterdam **1942** [zit. nach Nederl. Tijdschr. Natuurk. **10** (1943) 191].

Guéronik, Über die mechanischen Eigenschaften natürlicher fester Körper. Rev. Ind. minérale **1942**, 123—149, 203—204 (Berichtigung), 307—324; **1943**, 19—38 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 1612].

R. Haul, Energie- und Ordnungszustand der Atome in Oberflächen flüssiger und fester Stoffe. Z. physik. Chem. [B] **53** (1943) 331—361, 2 Fig.

□ A. Hautot et J. Farineau, Application de la spectrographie des rayons X à l'étude de l'état métallique. I. Paris: Hermann, 56 S. [zit. nach CZ. **113** (1942) II 864].

J. A. Hedvall, Über den Reaktionsmechanismus bei Pulverreaktionen. Chalmers tekn. Högsk. Handl. **1942**, Nr. 15, 8 S.

□ J. A. Hedvall, Umwandlung und Katalyse. In: Handb. der Katalyse, herausg. v. G.-M. Schwab, **6** (1943) 578—628, 27 Fig.

J. A. Hedvall and A. Lundberg, The influence of the atmospheric factors of production on the chemical activity and the grain distribution of powders. Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **17** [A] (1943) Nr. 12, 1—11, 6 Fig.

B. Heß, Gitteraufweitung und latentes Bild. Röntgenographische Untersuchung zur Entwickelbarkeit photographischer Schichten. Physik. Z. **44** (1943) 245—248, 5 Fig.

H. Hirst, X-rays in research and industry. Melbourne: Tait Publishing Co. **1942**, 96 S. [zit. nach Nature (London) **151** (1943) Suppl. zu Nr. 3830].

R. Jagitsch, Untersuchungen über die Rolle der Ausbildungsform und der Vorbehandlung bei der Beurteilung der chemischen Aktivität einiger technisch wichtiger Präparate. VI. Eine Bestimmung vollständiger Fehlordnungsgleichgewichte in festen Stoffen mit einer Überschußkomponente. IVA **1942**, H. 2, 11 S., 9 Fig.

R. Jagitsch, Eine Bemerkung zu der Arbeit von K. E. Zimens: Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase. Z. physik. Chem. **192** (1943) 56—59.

S. K. Kao and T. S. Chang, Arrangement of double molecules on a lattice. Trans. Faraday Soc. **39** (1943) 288—294, 3 Fig.

H. Kautsky, Permutoide. Kolloid-Z. **102** (1943) 1—14, 12 Fig.

K. Kellermann, Ein Beitrag zur geometrisch optischen Vergrößerung mit Röntgenstrahlen. Ann. Physik [5] **48** (1943) 32—36, 3 Fig.

W. Kleber, Über die Realstruktur der Kristalle. *Decheniana* 101 (1942) 39—48, 2 Fig.

W. Kleber, Bemerkungen zum Problem der Bildung von Kristallskeletten. *N. Jahrb. Mineral., Monatsh. [A]* 1948, 106—127.

L. und A. Kofler, Zu den Bemerkungen und Ergänzungen zu unserer Arbeit über »Isomorphie, Impferwandtschaft und Korrespondenz« von A. Neuhaus. *Ber. Dtsch. chem. Ges. [B]* 76 (1943) 916—918; A. Neuhaus, Zu der Erwiderung von L. und A. Kofler auf meine Bemerkungen und Ergänzungen zur Arbeit von L. und A. Kofler: »Isomorphie, Impferwandtschaft und Korrespondenz«. *Ber. Dtsch. chem. Ges. [B]* 76 (1943) 918.

L. und A. Kofler, Zu den Bemerkungen C. Weygands zur chemischen Morphologie überhaupt sowie zu unserer Abhandlung. *Ber. Dtsch. chem. Ges. [B]* 76 (1943) 919—922; C. Weygand, Schlußbemerkung zu der obenstehenden Äußerung von L. und A. Kofler, *Ber. Dtsch. chem. Ges. [B]* 76 (1943) 922—924.

K. W. F. Kohlrausch, Einführung in die Schwingungsbewegung der Moleküle. (Zum Unterrichtsfilmm »Eigenschwingungen mechanischer Molekülmodeller«). *Z. Elektrochem.* 49 (1943) 407—413.

M. Kornetzki, Über die Verschiebung der Curietemperatur durch allseitigen Druck. *Physik. Z.* 44 (1943) 296—302, 3 Fig.

F. A. Kröger, Lumineszierende Stoffe. *Philip's techn. Rdsch.* 6 (1941) 353—362, 14 Fig.

C. Kurylenko, Untersuchung des zweiwertigen und dreiwertigen Eisens im Magnetit mit Hilfe des Röntgen-K-Absorptionsspektrums. *Bull. Soc. franç. Minéral.* 65 (1942) 45—58 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 987].

M. v. Laue, Zu P. v. Groths 100. Geburtstag. *Z. Kristallogr.* 105 (1943) 81.

K. Lonsdale, Röntgenuntersuchung der Krystalldynamik: Ein historischer und kritischer Überblick über Experiment und Theorie. *Proc. physic. Soc. [London]* 54 (1942) 314—348 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 1076]. — »Extraintereferenzen«.

H. Mahl und I. N. Stranski, Zur Frage der Blockstruktur von Kadmium-Einkristallen. *Z. Metallk.* 35 (1943) 147—151, 11 Fig.

C. E. K. Mees, Recent advances in our knowledge of the photographic process. *Nature [London]* 150 (1942) 720—723, 5 Fig.

A. R. Miller, The number of configurations of a cooperative assembly. *Proc. Cambr. phil. Soc.* 38 (1942) 109—124, 8 Fig.

N. F. Mott, Reaktionen in Festkörpern. *Rep. Progr. Physics* 6 (1940) 186 bis 211 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 2275—2276].

N. N., X-ray analysis in industry. *Nature [London]* 151 (1943) 506—508. — Bericht über die 2. Röntgentagung des »Institution of Physics«.

N. S. Nagendra Nath, Dynamics of real crystals. *Nature [London]* 151 (1943) 196.

G. Oehler, Gefügeveränderungen bei der plastischen Verformung. *Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn.* 22 (1943) 97—101 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 503].

I. Oftedal, Vektoranalytische Formulierung des Grundgesetzes der geometrischen Kristallographie. *Norsk geol. Tidsskr.* 21 (1941) 291—293 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 13].

G. Orbán, Abbildung mit Röntgenstrahlen durch Reflexion an ebenen Kristallspaltflächen. *Verh. Dtsch. physik. Ges. [3]* 23 (1942) 91 (Vortragsreferat.)

W. J. C. Orr, On the determination of intermolecular energies by inductive analysis. *Proc. Cambr. phil. Soc.* 38 (1942) 224—230.

- H. W. Peng and S. C. Power, On the stability of crystal lattices. VIII. Stability of rhombohedral Bravais lattices. *Proc. Cambr. phil. Soc.* **38** (1942) 67—81, 1 Fig.
- S. C. Power, On the stability of crystal lattices. VII. Long-wave and short-wave stability for the face-centred cubic lattice. *Proc. Cambr. phil. Soc.* **38** (1942) 61—66.
- V. N. Protopopov, Determination of rare earths in the mineral chlopinite by means of X-ray spectral analysis. *Mém. Soc. russe Minéral.* [2] **66** (1937) 432—440, 4 Fig., russ. m. engl. Zusammenf.
- C. V. Raman, The scattering of light in crystals. *J. Frankl. Inst.* **232** (1941) 203—211, 3 Fig. — Beziehung zur Struktur.
- J. K. Roberts, Some interactions of gases with metals and crystalline solids. *Rep. Progr. Physics* **7** (1940) 303—328, 16 Fig.
- F. Rogowski, Interferometrische Molekülvermessungen. *Z. Elektrochem.* **49** (1943) 455—463 (Vortrag); *Chem.* **56** (1943) 206 (Vortragsreferat).
- G. Scheibe, St. Hartwig und R. Müller, Die Richtungsabhängigkeit der Lichtabsorption von Chromophoren und ihre Verwendung zur Untersuchung des räumlichen Aufbaues komplizierter Moleküle. *Z. Elektrochem.* **49** (1943) 372—376, 383—387, 6 Fig. (Vortrag); *Chem.* **56** (1943) 204—205 (Vortragsreferat).
- H. Schlechtweg, Die Sekundäremission von Übergangsmetallen infolge von s - d -Übergängen. *Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber.* **6** (1943) 99—136, 8 Fig.
- M. Schön, Über Messungen an Kristallphosphoren bei tiefen Temperaturen. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] **23** (1942) 76—77 (Vortragsreferat).
- F. Seitz, *Modern theory of solids*. New York and London: McGraw-Hill Publ. Co. **1940**. XV + 698 [zit. nach *Proc. physic. Soc. (London)* **53** (1941) 324—325].
- I. I. Shafranovsky and G. A. Shneider, Review of works on crystallography in the USSR. *Mém. Soc. russe Minéral.* [2] **66** (1937) 200—219, russ. und engl. — Literaturzusammenstellung für die Jahre 1927 bis 1937.
- M. Siegbahn; H. Lipson, D. P. Riley, *Absolute X-ray wave-lengths*. *Nature [London]* **151** (1943) 502.
- A. Simon, Ramaneffekt und Konstitution anorganischer Verbindungen. *Z. Elektrochem.* **49** (1943) 413—426, 431—438, 7 Fig. (Vortrag); *Chem.* **56** (1943) 205 (Vortragsreferat).
- G. J. Sizoo, Elastische verstrooiing van snelle electronen. *Nederl. Tijdschr. Natuurk.* **10** (1943) 261—273, 3 Fig.
- J. Stark, Die Axialität der Atomstruktur in der polarisierten Fluoreszenz von Kristallen. *Physik. Z.* **44** (1943) 215—216, 1 Fig.
- H. Steinmetz, P. v. Groth. *Naturwiss.* **31** (1943) 281—285, 1 Fig. — Zum 100. Geburtstag.
- I. N. Stranski, Über die Thomson-Gibbsche Gleichung und über die sogenannte Theorie der Verwachsungskonglomerate. *Z. Kristallogr.* **105** (1943) 91—123, 15 Fig.
- R. Straubel, Zur Geometrie der Kugelpackungen, I. *Kolloid-Z.* **104** (1943) 167—180, 19 Fig.
- H. Strunz, Paul von Groth. Zu seinem 100. Geburtstage am 23. 6. 1943. *Forsch. Fortschr.* **19** (1943) 187—188 [zit. nach *CZ.* **114** (1943) II 1257].
- H. A. Stuart, Modellversuche an Fadenmolekülen. *Chem.* **56** (1943) 207 (Vortragsreferat).
- W. F. G. Swann, Sir William Bragg. *Science [New York]* [N. S.] **95** (1942) 595—596 [zit. nach *CZ.* **114** (1943) II 1]. — Nachruf.
- S. Tolansky, *Introduction to atomic physics*. Longmans, Green & Co.,

1942. XII + 343 S., 5 Tafeln [zit. nach Phil. Mag. [7] 33 (1942) 699—700].

M. Vermes, Neuere Untersuchungen über die Struktur der Krystalle. Természettudományi Közlöny 75 (1943) 129—137 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 502]. — Literaturbericht.

A. J. C. Wilson, X-ray wave-lengths: notation. Nature [London] 151 (1943) 562.

K. Wirtz, Zur kinetischen Theorie der Thermodiffusion im Kristallgitter. Physik. Z. 44 (1943) 221—231, 1 Fig.

E. A. Woodall, A detailed analysis of the gold L spectrum. Phil. Mag. [7] 32 (1941) 1—32, 3 Fig.

K. E. Zimens, Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase. III. Der Vorgang der Emanationsabgabe aus dispersen Systemen. Folgerungen für die Auswertung von EV-Messungen und für die Deutung der Ergebnisse. Z. physik. Chem. 192 (1943) 1—55, 11 Fig.

G. E. Boyd and W. D. Harkins, The energy of immersion of crystalline powders in water and organic liquids. I. J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 1190—1194, 2 Fig.

E. Buchwald, Klassische Optik, 3. Physik 10 (1942) 51—67. — Sammelreferat: Kristalloptik.

K. F. Chudoba, Neue Wege zur Trichterfassung. (Eine Entgegnung an Fr. Raaz, Wien). N. Jahrb. Mineral., Monatsh. [A] 1943, 43—45.

F. Corin, Neue Beobachtungen über die Anisotropie der Granaten der Ardennen. Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 66 (1943) 143—148 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 1355]. — Polysynthetische Zwillingsbildung.

F. Domanic, Zum lichtelektrischen Primärstrom in Alkalihalogenidkristallen. Ann. Physik [5] 43 (1943) 187—192, 7 Fig.

A. Durán, Die Darstellung von Einkristallen. An. Física Quím. [5] (3) 37 (1941) Suppl. 33—46 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 6—7]. — Zusammenstellung.

W. D. Harkins and G. E. Boyd, The binding energy between a crystalline solid and a liquid: the energy of adhesion and emersion. Energy of emersion of crystalline powders. II. J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 1195—1204.

K.-H. Hellwege, Zur Ausmessung atomarer Strahlungsquellen in Kristallen. II. Berechnung der Absorptionsverteilung für Dipolstrahlung und Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten. Z. Physik 121 (1943) 588—603, 2 Fig.

H. Hörig, Über die unmittelbare Messung der Gleitzahlen s_{44} , s_{55} , s_{66} bei Stoffen von rhombischer Symmetrie und geringer Starrheit. Ann. Physik [5] 43 (1943) 285—295, 4 Fig. — Anwendung auf Hölzer.

J. Jaffray, Étude des propriétés optiques des cristaux de chlorhydrate de conicine. J. Physique [8] 4 (1943) 154—160, 10 Fig. — Optische Einachsigkeit für $\lambda = 620 \text{ m}\mu$.

W. Kleber, Konstruktion von Winkelpunkt und Leitlinie aus dem parallelperspektivischen Bild. N. Jahrb. Mineral., Monatsh. [A] 1943, 169—172, 3 Fig.

L. Krastanow, Über die Bildung und das Wachstum der Eiskristalle in der Atmosphäre. Meteorol. Z. 60 (1943) 15—26 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 2380].

M. v. Laue, Der Wulfsche Satz für die Gleichgewichtsform von Kristallen. Z. Kristallogr. 105 (1943) 124—133, 1 Fig.

S. Melmore, Conical refraction. Nature [London] 151 (1943) 620—621, 1 Fig.

F. Raaz, Zu K. F. Chudoba's Entgegnung »Neue Wege zur Trichterfas-

sungs. N. Jahrb. Mineral., Monatsh. [A] 1943, 160—164.

Ch. Racz, Extension de l'étude de la cristalloluminescence dans l'ultra-violet. J. Chim. physique 39 (1942) 175—184 [zit. nach J. Physique [8] 4 (1943) 83 D].

P. Ramdohr und C. v. Websky, Wurtzitkristalle und Zwillinge. N. Jahrb. Mineral., Monatsh. [A] 1943, 65—71, 3 Fig.

H. Schneiderhöhn, Mineraleinschlüsse in Erzmineralien. N. Jahrb. Mineral., Monatsh. [A] 1943, 1—22.

K. Steiner und H. Schoeneck, Eine neue Erscheinung beim Eintritt der Supraleitung. Physik. Z. 44 (1943) 346—347, 1 Fig. — Zinn-Einkristalle.

K. Steiner und H. Schoeneck, Über den Zusammenhang von Widerstandsänderung und magnetischer Induktion beim Eintritt der Supraleitung. Physik. Z. 44 (1943) 341—346, 4 Fig. — Zinn-Einkristalle.

L. Tokody und K. Sztrókey, Wachstum der Kristalle in strömender Flüssigkeit. Math.-naturwiss. Anz. Ung. Akad. Wiss. 61 (1942) 428—442, 3 Fig.

2. Quasikristalline Substanzen.

J. Biscoe, Röntgenstrahlenstudien an Natron-Kalk-Silicatglas. J. Amer. ceram. Soc. 24 (1941) 262—264 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 2669].

A. Dietzel, Über den Feinbau der Silicat-Gläser. Chem. 56 (1943) 179 (Vortragsreferat).

J. A. Hedvall und R. Jagitsch, Über das Problem der Zerstörung antiker Gläser. I. Mitteilung: Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten in Systemen Glas/Gas. Chalmers tekn. Högsk. Handl. 1943, Nr. 19, 1—34, 12 Fig. — Strukturbetrachtung.

□ W. K. Lewis and G. Broughton, Industrial chemistry of colloidal and amorphous materials. New York: Mac-

millan Co. 1942, XII + 540 [zit. nach Nature (London) 151 (1943) 289—291].

3. Flüssigkeiten. Gase.

C. A. Coulson, Two-centre integrals occurring in the theory of molecular structure. Proc. Cambr. phil. Soc. 38 (1942) 210—223. — Gase.

H. Devaux, L'arrangement des particules flottant sur du mercure, sous l'influence d'un champ électrique. J. Physique [8] 4 (1943) 185—196, 58 Fig.

H. Dunken, Über die beim Mischen unpolarer Flüssigkeiten auftretende Volumenvermehrung. Z. physik. Chem. [B] 53 (1943) 264—279, 10 Fig.

R. Haul, Energie- und Ordnungszustand der Atome in Oberflächen flüssiger und fester Stoffe. Z. physik. Chem. [B] 53 (1943) 331—361, 2 Fig.

F. I. Havlíček, Zur Struktur des Wassers. Z. Physik 121 (1943) 495—500, 1 Fig.

O. Steiner, Über Elektronen- und Röntgenstrahlen-Interferenzen an axial orientierten Gasmolekülen. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 23 (1942) 86 (Vortragsreferat). — Theoretische Untersuchung.

K. Wirtz und J. W. Hiby, Kinetische Theorie der Thermodiffusion in Flüssigkeiten. Physik. Z. 44 (1943) 369—382, 1 Fig.

4. Apparate und Methodik.

W. L. Bragg, Index of X-ray diffraction data. Nature [London] 150 (1942) 738. — Pulverdiagramme.

S. Coppick, Die Ermittlung der Krystallorientierung mittels Röntgenstrahlen. Wire and Wire Prod. 16 (1941) 159—163 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 300].

U. Dehlinger und G. E. R. Schulze, Aufbau der Kristalle, 3. Physik 10 (1942) 35—49. — Sammelreferat.

O. S. Edwards, Experimental technique in the study of alloys by x-rays.

J. sci. Instrum. 18 (1941) 131—132 [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 463].

R. Fürth, A new type of micro-photometer. Proc. physic. Soc. [London] 55 (1943) 34—41, 1 Fig., 2 Tafeln.

H. Geismann, Hochvakuumventile mit freier und großer Öffnung. Physik. Z. 44 (1943) 268—270, 2 Fig.

H. Glöde und J. von Issendorff, Stromrichter als Röntgenstrahlenerzeuger. Elektrotechn. Z. 64 (1943) 268—270 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 501]. — Bestimmung der Tagesdosis.

D. B. Gogoberidze, Zur Frage der Aufspaltung der Flecken in Laue-Röntgenogrammen. J. techn. Physik (USSR) 9 (1938) 205—210, russ.

V. Hauk, Einfluß von Strahlenart und Aufnahmeverfahren auf die röntgenographische Spannungsmessung an legierten Stählen. Z. Metallk. 35 (1943) 156—163, 9 Fig.

□ A. Hautot et J. Farineau, Application de la spectrographie des rayons X à l'étude de l'état métallique. I. Paris: Hermann, 56 S. [zit. nach CZ. 113 (1942) II 864].

B. Heß, Eine empfindliche Ionisationskammer. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 23 (1942) 90—91 (Vortragsreferat).

A. H. Jay, Simple photometer for the examination of x-ray films. J. sci. Instrum. 18 (1941) 128—130 [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 462].

F. W. Jones, Particle size measurement by the x-ray method. J. sci. Instrum. 18 (1941) 157 [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 463].

A. Kochendörfer, Über die Bestimmung von Teilchengröße und Gitterverzerrungen in kristallinen Stoffen aus der Breite der Röntgenlinien. Naturwiss. 31 (1943) 506—507.

O. Kratky, Ein Filter-Differenz-Verfahren zur Erzielung monochromatischer Röntgendiagramme. Naturwiss. 31 (1943) 325—326, 3 Fig.; Bemerkungen dazu, Naturwiss. 31 (1943) 442.

O. Kratky, Untersuchungen über die Kleinwinkelstreuungen. Beih. Z. Ver. dtsh. Chemiker, A: Chemie, B: Chem. Techn. 1943, Nr. 47, 79—80 (Vortragsreferat) [zit. nach CZ. 114 (1943) II 988].

E. Laurila, Ein selbstregistrierendes Ionisationsspektrometer für Intensitätsmessungen. Ann. Acad. Sci. Fennicae [A] I. Mathematica-Physica 1941, Nr. 5, 3—11, 7 Fig.

E. Laurila, Über die Möglichkeiten der quantitativen Absorptionsanalyse mittels eines Ionisationsspektrometers. Ann. Acad. Sci. Fennicae [A] I. Mathematica-Physica 1941, Nr. 6, 3—14, 3 Fig.

H. Lipson and A. J. C. Wilson, Derivation of lattice spacings from Debye-Scherrer photographs. J. sci. Instrum. 18 (1941) 144—147 [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 460].

K. Lonsdale, X-ray crystal photography at low temperature. J. sci. Instrum. 18 (1941) 133—134 [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 463].

K. Lonsdale, Crystal photography with divergent X-rays. Nature [London] 151 (1943) 52, 3 Fig.

J. S. Lukesh, Estimation of intensities from x-ray films. J. chem. Physics 12 (1941) 659 [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 462].

N. N., X-ray analysis in industry. Nature [London] 151 (1943) 506—508. — Bericht über die 2. Röntgentagung des »Institution of Physics«. Pulver- und Drehkristallmethoden; »Atomphotographies«.

F. Regler, Zerstörungsfreie röntgenographische Feingefügeuntersuchungen an grobkristallinen Werkstoffen. Z. Metallk. 35 (1943) 202—205, 7 Fig.

T. L. Richards, Some applications of x-ray technique to the study of preferred orientation of crystals in metals. J. sci. Instrum. 18 (1941) 150—151 [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 463].

J. M. Robertson, Interpretation of Patterson diagrams. *Nature* [London] **152** (1943) 411—412, 1 Fig.

J. M. Robertson and R. H. V. M. Dawton, Photometry of x-ray crystal diffraction diagrams. *J. sci. Instrum.* **18** (1941) 126—127 [zit. nach *Rev. sci. Instrum.* **12** (1941) 462].

F. Rogowski, Interferometrische Molekülvermessungen. *Z. Elektrochem.* **49** (1943) 455—463 (Vortrag); *Chem.* **56** (1943) 206 (Vortragsreferat).

H. Seemann, Kegel- und Linearprojektion der kristallabbildenden Röntgeninterferenzmethoden einschließlich der indirekten Erzeugung der Primärstrahlbüschel (Kossel-Effekt; Friedrich-Raman-Nilakantan-Effekt); neue Aufnahme- und Vermessungsverfahren. *Physik. Z.* **44** (1943) 309—335, 39 Fig.

M. Siegbahn; H. Lipson, D. P. Riley, Absolute X-ray wave-lengths. *Nature* [London] **151** (1943) 502.

S. T. Stephenson and W. L. Sylvester, Shielded filament for an x-ray tube. *Rev. sci. Instrum.* **12** (1941) 448—449, 1 Fig.

A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines. *Proc. Cambr. phil. Soc.* **38** (1942) 313—322, 1 Fig.

H. Tellez-Plasencia, Généralisation du principe de focalisation rotatoire de Bragg-de Brogli pour la spectrographie Roentgen. Application aux spectrographes à deux cristaux. Focalisation et structure mosaïque. *Arch. sci. physiques natur. Genève* [5] **25** (1943) 35—54, 7 Fig.

J. Thewlis, Systematic determination of crystal orientation. *J. sci. Instrum.* **18** (1941) 148—149 [zit. nach *Rev. sci. Instrum.* **12** (1941) 460].

D. E. Thomas, Measurement of stress by x-rays. *J. sci. Instrum.* **18** (1941) 135—137 [zit. nach *Rev. sci. Instrum.* **12** (1941) 463].

J.-J. Trillat, Sur l'action photographique des électrons secondaires résultant de l'action des rayons X sur des métaux. *C. R. Acad. Sci. Paris* **216** (1943) 179—181, 2 Fig.

J. H. van der Tuuk, Hartglas-Röntgenröhren in Öl. *Philip's techn. Rdsch.* **6** (1941) 314—320, 9 Fig.

A. J. C. Wilson, The thermal expansion of aluminium from 0° to 650° C. *Proc. physic. Soc. [London]* **53** (1941) 235—244, 4 Fig. — Kammer.

A. J. C. Wilson, X-ray wave-lengths: notation. *Nature* [London] **151** (1943) 562. — Vorschlag, Gitterkonstanten in kX statt in Å anzugeben; 1 Å soll genau 10^{-8} cm sein.

W. A. Wood, New X-ray evidence on the nature of the structural changes in cold-worked metals. *Nature* [London] **151** (1943) 585, 2 Fig.

5. Beugung von Materiestrahlen an Kristallen.

W. H. Bessey und O. C. Simpson, Neuere Arbeiten über Molekularstrahlen. *Chem. Rev.* **30** (1942) 239—279 [zit. nach *CZ.* **114** (1943) I 2176]. — Literaturzusammenstellung.

H. Boersch, Nebenbilder in elektronenmikroskopischen Abbildungen. *Z. Physik* **121** (1943) 746—753, 5 Fig.

H. Boersch, Fresnelsche Beugung im Elektronenmikroskop. *Physik. Z.* **44** (1943) 202—211, 10 Fig.

G. Chaudron, Die Anwendungen der Elektronenbeugung und der thermomagnetischen Analyse bei der Untersuchung der Schichten, die sich auf der Oberfläche von Eisenmetallen bilden. *Mét. Corrosion-Usure* **17** (18) (1942) 37—41 [zit. nach *CZ.* **114** (1943) II 104]. — *Fe-Oxyde*.

E. Fues, Über Kikuchi-Enveloppen und verwandte Erscheinungen der Elektronenbeugung. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] **23** (1942) 105—106 (Vortragsreferat).

E. Fues, Über dynamische Raumgitterbeugung im Verlauf der Kikuchi-Linien. *Chem.* **58** (1943) 164 (Vortragsreferat).

G. Hass und H. Kehler, Untersuchungen mittels Übermikroskop und Elektronen-Interferenzen an aufgedampften Silberschichten. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] **23** (1942) 81—82 (Vortragsreferat).

H. König, Elektroneninterferenzen an Eis. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl.* **1942**, 1—6, 2 Fig.

W. Kossel, Linien gleicher Dicke im Elektronenmikroskop. *Naturwiss.* (1943) 323—324, 2 Fig. — Elektronenbeugung.

F. Rogowski, Interferometrische Molekülvermessungen. *Z. Elektrochem.* **49** (1943) 455—463 (Vortrag); *Chem.* **56** (1943) 206 (Vortragsreferat).

E. Schiebold, Röntgen- und elektronenoptische Methoden zur Konstitutionsbestimmung organischer Moleküle und ihre Anwendung auf die Struktur hochmolekularer Faserstoffe. 1. Teil: Cellulose. *Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker, A: Chemie, B: Chem. Techn.* **1943**, Nr. 47, 75—77 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 1266].

H. Seemann, Die wandernden Schlieren in elektronenoptischen Bildern von Einkristallen, insbesondere Molybdänoxyd. *Naturwiss.* **31** (1943) 415—416, 3 Fig. — Elektronenbeugung.

H. Stahl und S. Wagener, Vorgänge bei der Herstellung dünner Schichten durch Verdampfung von Metallen. (Strukturuntersuchungen mit Elektronenbeugung). *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] **23** (1942) 82—83 (Vortragsreferat). — *Be, Al, Ni, Mo; Oxyde von Be, Mg, Ca, Sr, Al, Ni, Mo.*

6. Beugung von Materiestrahlen an Flüssigkeiten und Gasen.

S. H. Bauer and J. Y. Beach, The structures of methylenecyclobutane and hexamethylethane. *J. Amer. chem. Soc.* **64** (1942) 1142—1147, 2 Fig.

R. Glocker, H. Richter, Elektronenstrahl-Interferenzen von geschmolzenen Metallegierungen. *Naturwiss.* **31** (1943) 236, 1 Fig. — *Sn — Bi, d-Werte.*

O. Hassel, Das Cyclohexanproblem. *Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi* **3** (1943) 32—34 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 1086].

O. Hassel und H. Viervoll, Die Strukturformeln von Stickstoffsulfid S_4N_4 und verwandten Verbindungen. *Tidsskr. Kjemi, Bergvers. Metallurgi* **3** (1943) 7—8 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 108].

O. Hassel und H. Viervoll, Die Konfiguration des Monochlorcyclohexanmoleküls. *Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi* **3** (1943) 35—36 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 1086].

F. Rogowski, Interferometrische Molekülvermessungen. *Z. Elektrochem.* **49** (1943) 455—463 (Vortrag); *Chem.* **56** (1943) 206 (Vortragsreferat).

V. Schomaker and R. Spurr, The structures of nitrous oxide and of hydrogen azide. *J. Amer. chem. Soc.* **64** (1942) 1184—1187, 1 Fig.

G. J. Sizoo, Elastische verstrooiing van snelle electronen. *Nederl. Tijdschr. Natuurk.* **10** (1943) 261—273, 3 Fig.

O. Steiner, Über Elektronen- und Röntgenstrahlen-Interferenzen an axial orientierten Gasmolekülen. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] **23** (1942) 86 (Vortragsreferat). — Theoretische Untersuchung.

7. Elektronenoptik.

H. Mahl und I. N. Stranski, Zur Frage der Blockstruktur von Kadmiu-Einkristallen. *Z. Metallk.* **35** (1943) 147—151, 11 Fig.

R. W. Schmidt, Oxydation von Metallpulvern bei übermikroskopischen Untersuchungen. *Kolloid-Z.* **102** (1943) 15—17, 4 Fig. — W_4O_{11} .

E. Semmler, Übermikroskopische Beobachtungen an tiefgeätzttem Aluminium und Hydronalium. *Aluminium* **24** (1942) 302—307, 15 Fig.

II. Spezieller Teil.

1. Elemente. Legierungen.

P. W. Bakarian, Bevorzugte Orientierung in gewalztem *Mg* und in *Mg*-Legierungen. *Metals Technol.* 8 (1943) Nr. 5, Techn. Publ. 1355, 6 S. [zit. nach CZ. 114 (1943) I 2476].

F. A. Bannister, K. Lonsdale, Laboratory synthesis of diamond. *Nature* [London] 151 (1943) 334—335. — Röntgenaufnahmen. Synthese von J. B. Hannay, *Proc. Roy. Soc.* 30 (1880) 188, 450 als *Diamant* nachgewiesen. Typ II.

H. Bommer und E. Krose, Die Dichten der Lanthanlegierungen mit Kupfer, Silber und Gold. *Z. anorg. Chem.* 252 (1943) 62—64. — *LaAg*: $a = 3,760$, *CeAg*: $a = 3,731$.

A. J. Bradley und H. J. Goldschmidt, Röntgenuntersuchung der eisenreichen *Eisen-Nickel*legierungen. *Iron and Steel* 12 (1939) 784—788 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 2573].

W. L. Bragg, Atommodelle von Metallen. *Proc. Inst. Brit. Foundrymen* 32 (1938/39) 25—31 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 1348].

H. Brusset, J. Devaux et A. Guinier, Étude de quelques charbons par la diffusion des rayons X sous très petits angles. *C. R. Acad. Sci. Paris* 216 (1943) 152—154. — *Kohle*, Röntgenaufnahmen.

W. D. Clark, Das *Aluminium-Wolfram*gleichgewichtsdiagramm. *J. Inst. Metals* 66 (1940) 271—286 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 2279]. — Röntgenaufnahmen.

A. Colombani, Sur le ferromagnétisme des couches minces de *nickel*. *C. R. Acad. Sci. Paris* 216 (1943) 115—117. — Röntgenaufnahmen.

R. S. Dean und C. T. Anderson, Die Legierungen von *Mangan* und *Kupfer*. (Elektrischer Widerstand.) *Trans. Amer. Soc. Metals* 29 (1941) 788—801; (Härtung durch Kaltbearbei-

tung und Wärmebehandlung). *Trans. Amer. Soc. Metals* 29 (1941) 802—807 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 1784—1785]. — Ordnungszustand.

R. S. Dean und C. T. Anderson, Die Legierungen von *Mangan-Kupfer* und *Nickel*. (Härtung in dem pseudobinären System *Cu-MnNi*). *Trans. Amer. Soc. Metals* 29 (1941) 808—812 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 1785]. — Ordnungszustand.

U. Dehlinger, Die Fließbedingung bei mehrachsigem Spannungszustand vielkristalliner Metalle. *Z. Metallk.* 35 (1943) 182—184.

U. Dehlinger und H. Nowotny, Zur Heteropolarität der *Hume-Rothery*-Phasen. *Z. Metallk.* 35 (1943) 151—152.

U. Dehlinger, H. Schäcke, Messung der reflektierten Röntgenintensität in Abhängigkeit vom Grad der plastischen Verformung bei Metallen. *Naturwiss.* 31 (1943) 548, 1 Fig.

F. Endter und W. Klemm, Die Struktur von *Ni₅Gd*. *Z. anorg. Chem.* 252 (1943) 64—66, 1 Fig. — $a = 4,90$, $c = 3,98$, *Cu₅Ca*-Typ.

O. Glemser und H. Sauer, Über Wolframoxyde. *Z. anorg. Chem.* 252 (1943) 144—159, 7 Fig. — *W*, $a = 3,159$.

R. Glocker, H. Richter, Elektronenstrahl-Interferenzen von geschmolzenen Metallegierungen. *Naturwiss.* 31 (1943) 236, 1 Fig. — *Sn* — *Bi*, *d*-Werte.

H. J. Goldschmidt, Die Kristallstrukturen von *Fe*, *FeO* und *Fe₃O₄*. Ihre gegenseitigen Beziehungen. *Iron and Steel* 16 (1942) 126—130 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 988—989]. — Röntgenaufnahmen.

P. L. Günther, P. Geselle und W. Rebentisch, Untersuchungen zum Diamantproblem. *Z. anorg. allg. Chem.* 250 (1943) 357—372, 7 Fig. — *Graphit*, Röntgenaufnahmen.

W. Guertler und G. Raßmann, Die Anwendung der Röntgenfeinstrukturaufnahme zur Feststellung der im kristallinen Zustand bestehenden Phasengleichgewichte ternärer Systeme. Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **22** (1943) 1—8, 34—42, 65—71 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 2572—2573].

G. Hass und H. Kehler, Untersuchungen mittels Übermikroskop und Elektronen-Interferenzen an aufgedampften Silberschichten. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] **23** (1942) 81—82 (Vortragsreferat).

V. Hauk, Einfluß von Strahlenart und Aufnahmeverfahren auf die röntgenographische Spannungsmessung an legierten Stählen. Z. Metallk. **35** (1943) 156—163, 9 Fig.

E. Hellner und F. Laves, Die Kristallstrukturen von $SrMg_2$, $BaMg_2$ und $CaLi_2$. Z. Kristallogr. **105** (1943) 134—143. — $SrMg_2$: $a = 6,426$, $c = 10,473$, $BaMg_2$: $a = 6,636$, $c = 10,655$, $CaLi_2$: $a = 6,248$, $c = 10,23$; $MgZn_2$ -Typ.

Th. Heumann, Die Gleichgewichtsverhältnisse im System Nickel-Zinn. Z. Metallk. **35** (1943) 206—211, 10 Fig. — Röntgenaufnahmen.

U. Hofmann, Die Struktur und die technischen Eigenschaften des Kohlenstoffs. Wiener Chemiker-Ztg. **46** (1943) 97—106 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 988]. — Überblick.

W. Hume-Rothery und K. W. Andrews, Das Zustandsdiagramm Silber-Gallium. I. Das Zustandsgebiet der α -Phase. J. Inst. Metals **68** (1942) 133—143 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 604]. — Röntgenaufnahmen.

W. Hume-Rothery, P. W. Reynolds und G. V. Raynor, Die für die Bildung von $\frac{3}{2}$ -Elektronenverbindungen maßgeblichen Faktoren in den Legierungen von Kupfer, Silber und Gold. J. Inst. Metals **66** (1940) 191—207 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 2382—2383].

R. Jacquesson, Sur les déplacements des microcristaux au sein d'un cristal d'aluminium subissant une déformation permanente par torsion simple. C. R. Acad. Sci. Paris **216** (1943) 235—236. — Röntgenaufnahmen.

A. J. King, An x-ray study of the calcium-strontium alloy series. J. Amer. chem. Soc. **64** (1942) 1226—1227, 1 Fig. — Gitterkonstanten.

W. Klemm, H. Bommer, F. Endter und E. Krose, Zur Raumchemie der seltenen Erden in intermetallischen Verbindungen. Z. anorg. Chem. **252** (1943) 67—74.

W. Köhler, Strukturuntersuchungen an galvanisch abgeschiedenen Zinkniederschlägen. Korros. u. Metallschutz **19** (1943) 197—199, 14 Fig. — Debye-Scherrer- und Zählrohr-Aufnahmen.

W. Köster, Elastizitätsmodul und ΔE -Effekt der Eisen-Nickel-Legierungen. Z. Metallk. **35** (1943) 194—199, 14 Fig. — Einfluß des Ordnungszustands auf die Elastizität.

O. Kubaschewski, Zur Thermochemie von Legierungen. XI. Schmelzwärme, Schmelzentropie und Ordnungszustand einiger Gold- und Silberlegierungen. Z. physik. Chem. **192** (1943) 292—308, 1 Fig.

H. Lipson, A. R. Stokes, New X-ray evidence of the nature of the structural changes in cold-worked metals. Nature [London] **152** (1943) 20—21, 2 Fig. — Fe.

K. Lonsdale, Crystal photography with divergent X-rays. Nature [London] **151** (1943) 52, 3 Fig. — Diamant.

S. P. Makarjewa, Der Einfluß der Stromdichte auf die Kristallstruktur und die Kathodenpolarisation bei der Herstellung von elektrolytischem Nickel. Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. **1941** 573—580 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 705—706]. — Textur!

V. Montoro, Stabilitätsbedingungen der ϵ -Phase im Kupfer-Zinksystem.

Metallurgia ital. **35** (1943) 57—58 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 890]. — $c = 4,288 \pm 0,001$, a abhängig von der chem. Zusammensetzung.

G. Oehler, Gefügeveränderungen bei der plastischen Verformung. Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **22** (1943) 97—101 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 503].

E. A. Owen und E. A. O'Donnell Roberts, Goldreiche Gold-Cadmium-legierungen. J. Inst. Metals **66** (1940) 389—400 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 2278—2279]. — Gitterkonstanten.

G. V. Raynor, Die Konstitution der magnesiumreichen Legierungen in den Systemen Magnesium — Blei, Magnesium — Zinn, Magnesium — Germanium und Magnesium — Silicium. J. Inst. Metals **66** (1940) 403—426 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 2279]. — Röntgenaufnahmen.

J. K. Roberts, Some interactions of gases with metals and crystalline solids. Rep. Progr. Physics **7** (1940) 303—328, 16 Fig.

F. Sauerwald, Über die Elementarvorgänge beim Fritten und Sintern von Metallpulvern mit besonderer Berücksichtigung der Realstruktur ihrer Oberflächen. Kolloid-Z. **104** (1943) 144—160, 20 Fig. — Übersicht.

F. Sauter, Gibt es Dichtemaxima der freien Elektronen im Metallgitter? Naturwiss. **31** (1943) 302—303. — Mg.

G.-M. Schwab, G. Holz, Elektronenkonzentration, Gitterauflockerung und Katalyse. Naturwiss. **31** (1943) 345—346.

G.-M. Schwab, E. Schwab-Agalidis, Über Legierungen als Katalysatoren. Naturwiss. **31** (1943) 322—323. — Röntgenaufnahmen.

S. Siegel, Härtung von Metallen durch Legierungszusätze. Metal Ind. [London] **61** (1942) 106—108 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 1613]. — Ordnungszustand.

H. Stahl und S. Wagener, Vorgänge bei der Herstellung dünner Schichten durch Verdampfung von Metallen. (Strukturuntersuchungen mit Elektronenbeugung.) Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] **23** (1942) 82—83 (Vortragsreferat). — Be, Al, Ni, Mo.

H. A. J. Stelljes, Neuere Erkenntnisse über Anlassen von walzhartem Reinaluminium. Aluminium **24** (1942) 298—302, 9 Fig. — Röntgenaufnahmen.

M. Straumanis und J. Sauka, Die Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten des Jods. Z. physik. Chem. [B] **53** (1943) 320—330, 5 Fig. — $a = 4,7761$, $b = 7,2501$, $c = 9,7711$ bei 18°C , $\alpha_1 = 133,4 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_2 = 95 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_3 = 35,1 \cdot 10^{-6}$.

Y. Takagi, Statistische Theorie der binären Legierungen. II. Anwendung auf den Ferromagnetismus. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] **23** (1941) 553—567 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 991].

H. Unckel, Der Einfluß der Faserichtung auf die mechanischen Eigenschaften bei Gesenkschmiedeteilen aus Aluminium-Legierungen. Aluminium **25** (1943) 203—208, 13 Fig. — Röntgenaufnahmen.

V. Vand, A theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum. Proc. phys. Soc. [London] **55** (1943) 222—246, 6 Fig. — Gitterstörungen.

H. J. Wallbaum, Die Kristallstrukturen von Bi_2Pt und Sn_2Pt . Z. Metallk. **35** (1943) 200—201. — Bi_2Pt : Pyrit-Typ. $a = 6,683$. $u = 0,38$; Sn_2Pt : Flußspat-Typ. $a = 6,413$.

A. J. C. Wilson, The thermal expansion of aluminium from 0° to 650°C . Proc. phys. Soc. [London] **53** (1941) 235—244, 4 Fig. — Gitterkonstanten.

H. Winter, Der Übergang des amorphen Kohlenstoffs in Graphit. Glückauf **79** (1943) 316—320 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 993].

W. A. Wood, New X-ray evidence on the nature of the structural changes in cold-worked metals. *Nature* [London] **151** (1943) 585, 2 Fig.

E. Zehender, A. Kochendörfer, Über die Mosaikstruktur in unverformten Metallen. *Naturwiss.* **31** (1943) 507. — Zn, Röntgenaufnahmen.

2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

A. Čirulis und M. Straumanis, Die basischen Kupfer(II)-azide. *Z. anorg. allg. Chem.* **251** (1943) 332—334. — $\text{CuN}_3 \cdot 2\text{Cu(OH)}_2$, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

O. Hassel und H. Viervoll, Die Strukturformeln von Stickstoffsulfid S_4N_4 und verwandten Verbindungen. *Tidsskr. Kjem. Bergves. Metallurgi* **3** (1943) 7—8 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 108]. — $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$, $\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}_4$, $\text{S}_4\text{N}_4\text{Br}_4$, $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$, Gase.

H. Lipson and A. R. Weill, The mechanism of phase change in some iron-silicon alloys. *Trans. Faraday Soc.* **39** (1943) 13—18, 5 Fig. — Fe-Si , η -Phase: $a = 6,7344$, $c = 4,7036$.

V. Schomaker and R. Spurr, The structures of nitrous oxide and of hydrogen azide. *J. Amer. chem. Soc.* **64** (1942) 1184—1187, 1 Fig. — N_3H , Elektronenbeugung am Gas; $r_{\text{N-N}} = 1,136$, $r_{\text{N-NH}} = 1,247$, N-N-NH linear.

M. Straumanis und A. Čirulis, Das Kupfer(II)-azid. Darstellungsmethoden, Bildung und Eigenschaften. *Z. anorg. allg. Chem.* **251** (1943) 315—331, 5 Fig. — CuN_3 : $a = 9,226$, $b = 13,225$, $c = 3,068$, $Z = 4$.

A. R. Weill, Structure of the Eta phase of the iron-silicon system. *Nature* [London] **152** (1943) 413. — Fe_3Si_3 : Mn_3Si_3 -Typ, $a = 6,7416$, $c = 4,7079$, Fe in 4d und 6g, $u = 0,23$, Si in 6g, $u = 0,60$. — Fe_3Si : $a = 2,8220$. — FeSi : $a = 4,4790$.

3. Oxyde. Hydroxyde.

A. Berger, Über kolloides Nickelhydroxyd. Ein Beitrag zur Kenntnis laminardisperser Stoffe, I. *Kolloid-Z.* **103** (1943) 185—202, 8 Fig.; II. *Kolloid-Z.* **104** (1943) 24—38, 25 Fig. — Teilchengröße.

A. Boldyreva, Contribution to the study on the dependence of morphological, physical and chemical properties of the cassiterite up on its origin. *Mém. Soc. russe Minéral.* [2] **68** (1939) 386—421, 35 Fig., russ. m. engl. Zusammenf. — Gitterkonstanten.

M. J. Buerger, Das Tridymitproblem. *Science* [New York] [N. S.] **95** (1942) 21 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 2381]. — Gitterkonstanten.

G. Chaudron, Die Anwendungen der Elektronenbeugung und der thermomagnetischen Analyse bei der Untersuchung der Schichten, die sich auf der Oberfläche von Eisenmetallen bilden. *Mét. Corrosion-Usure* **17** (18) (1942) 37—41 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 104]. — Fe-Oxyde , Elektronenbeugung.

A. Čirulis und M. Straumanis, Die basischen Kupfer(II)-azide. *Z. anorg. allg. Chem.* **251** (1943) 332—334. — $\text{CuN}_3 \cdot 2\text{Cu(OH)}_2$, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

W. v. Engelhardt, Untersuchungen über die Schleifhärte des Quarzes und anderer fester Stoffe in verschiedenen Flüssigkeiten. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl.* **1942**, 7—34, 3 Fig. — Beziehung zum Gitter.

W. Feitknecht, Zum Mechanismus der Fällung und Alterung schwerlöslicher Niederschläge. Fällung und Alterung basischer Zinkverbindungen (bearbeitet von H. Weidmann). *Helv. chim. Acta* **26** (1943) 1911—1930, 4 Fig. — Zn-Oxyhalogenide , Röntgenaufnahmen.

W. Feitknecht, Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle XII. Die Hydroxy-

fluoride des Cadmiums (bearbeitet von H. Bucher). *Helv. chim. Acta* **26** (1943) 2177—2195, 5 Fig. — Röntgenaufnahmen; *Cadmiumhydroxyfluorid* III: $a = 3,38$, $c = 4,95$, Strukturvorschlag.

W. Feitknecht, Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle XIII. Die Hydroxyfluoride des Zinks (bearbeitet von H. Bucher). *Helv. chim. Acta* **26** (1943) 2196—2204, 4 Fig. — Röntgenaufnahmen; *Zinkhydroxyfluorid* II: $a = 6,21$, $c = 7,2$, hexagonal; *Zinkhydroxyfluorid* III: $a = 3,10$, $c = 5,00$, C 6-Typ.

W. Feitknecht und H. Weidmann, Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle. X. Das hochbasische *Zinkhydroxychlorid* III. *Helv. chim. Acta* **26** (1943) 1560—1563, 1 Fig. — $a = 6,30$, $c = 7,77$, hexagonal.

W. Feitknecht und H. Weidmann, Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle. XI. Die *Zinkhydroxybromide* III und IV. *Helv. chim. Acta* **26** (1943) 1564—1569, 1 Fig. — III: $a = 6,32$, $c = 22,4$, hexagonal; IV: $a = 3,145$, $c = 24,8$.

R. Fricke und F. Blaschke, Über die Änderungen des Wärmehaltes und das Auftreten von Gitterstörungen bei der Bildung von *Cadmium-Eisenspinell* aus aktiven Oxyden. *Z. anorg. allg. Chem.* **251** (1943) 396—404; Berichtigung: *Z. anorg. Chem.* **252** (1943) 118. — CdFe_2O_4 : $a = 8,66$, Teilchengröße.

R. Fricke und S. Rihl, Eigenschaften, Verbrennungswärme und Beständigkeit von Eisen(II)-Hydroxyd. *Z. anorg. allg. Chem.* **251** (1943) 414—421, 1 Fig. — $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Bestätigung der Struktur nach Natta und Casazza.

R. Fricke und G. Weitbrecht, Dimensionen der Primär- und Sekundärteilchen bei einigen kristallinen Eisen(III)-hydroxyden. *Z. anorg. allg. Chem.* **251** (1943) 424—428, 4 Fig. — FeOOH .

O. Glemser und H. Sauer, Über Wolframoxyde. *Z. anorg. Chem.* **252** (1943) 144—159, 7 Fig. — $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n < 1$: $a = 3,746$; $\text{WO}_{0,10}$ bis WO_3 : Debye-Scherrer-Aufnahmen.

O. Glemser und H. Sauer, Die Zusammensetzung von Wolframblau. *Z. anorg. Chem.* **252** (1943) 160—163. — $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

H. J. Goldschmidt, Die Kristallstrukturen von Fe , FeO und Fe_3O_4 . Ihre gegenseitigen Beziehungen. *Iron and Steel* **16** (1942) 126—130 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 988—989]. — Röntgenaufnahmen.

W. W. Gontscharow und A. T. Kleinberg, Über die festen Lösungen *Mg-Al-Spinell—Chromit*. *Mém. Soc. russe Minéral.* [2] **68** (1939) 199—202, 2 Fig., russ. — Gitterkonstanten.

F. I. Havlíček, Zur Struktur des *Wassers*. *Z. Physik* **121** (1943) 495—500, 1 Fig.

U. Hofmann, Über die Formel der *Graphitsäure*. Bemerkungen zu der Veröffentlichung »Permutoides« von H. Kautsky in der »Kolloid-Zeitschrift« **102** (1943) 1. *Kolloid-Z.* **104** (1943) 112—113; H. Thiele, Über die Formel der *Graphitsäure*. *Kolloid-Z.* **104** (1943) 114.

K. Huber, Studien zur Chemie und zur Struktur anodisch erzeugter Niederschläge und Deckschichten. II. Über das anodische Verhalten von Zink in gemischten Lösungen von Natriumhydroxyd und Natriumsalzen als Badflüssigkeit. *Helv. chim. Acta* **26** (1943) 1253—1281, 16 Fig. — *Zinkhydroxyd*, Röntgenaufnahmen.

H. König, Elektroneninterferenzen an *Eis*. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl.* **1942**, 1—6, 2 Fig. — Cristobalit-Typ, $a = 6,36$.

L. Krastanow, Über die Bildung und das Wachstum der *Eiskristalle* in der Atmosphäre. *Meteorol. Z.* **60** (1943) 15—26 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 2380]. — Strukturbetrachtung.

C. Kurylenko, Untersuchung des zweiwertigen und dreiwertigen Eisens im *Magnetit* mit Hilfe des Röntgen-K-Absorptionspektrums. Bull. Soc. franç. Minéral. 65 (1942) 45—58 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 987].

J. Longuet et H. Forestier, Étude des vitesses de réaction entre solides, au-dessous de la température de recristallisation. C. R. Acad. Sci. Paris 216 (1943) 562—564, 2 Fig. — *Spinelle*, Beziehung zur Struktur.

R. Michaud, Structure de transition entre l'*alumine hydratée* et l'*alumine anhydre*, au cours du traitement de la *bauxite*. C. R. Soc. franç. Physique: J. Physique [8] 4 (1943) 13 S (Vortragsreferat). — Röntgenaufnahmen.

V. Montoro, Hypothesen und experimentelle Ergebnisse über die Struktur des elektrolytisch dargestellten Aluminiumoxyds. Chim. e Ind. [Milano] 25 (1943) 1—3 [zit. nach CZ. 114 (1943) I 2675]. — Amorphes Al_2O_3 , Röntgenaufnahmen.

St. v. Náráy-Szabó, Die Strukturen von Verbindungen ABO_3 . »Schwesterstrukturen.« Naturwiss. 31 (1943) 466. — $CaTiO_3$ -Typ: $CaCeO_3$ ($a = 7,70$), $CdCeO_3$ ($a = 7,65$), $PbCeO_3$ ($a = 7,62$), $LaAlO_3$ ($a = 7,58$). $E2_1$ -Typ: $LaFeO_3$ ($a = 3,89$), $LaMnO_3$ ($a = 3,88$), $LaCrO_3$ ($a = 3,88$).

C. V. Raman, The scattering of light in crystals. J. Frankl. Inst. 282 (1941) 203—211, 3 Fig. — *Quarz*, Beziehung zur Struktur.

G. D. Rieck, Die Schmelzkurve des Systems MoO_3 — WO_3 . Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62 (1943) 427—430, 1 Fig. — Röntgenaufnahmen; keine Mischkristalle.

V. Schomaker and R. Spurr, The structures of nitrous oxide and of hydrogen azide. J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 1184—1187, 1 Fig. — N_2O , Elektronenbeugung am Gas; $r_{N-N} + r_{N-O}$

$= 2,32$; $0,925 < r_{N-N}/r_{N-O} < 1,08$, $N-N-O$ linear.

R. Schwarz und E. Haschke, Über die Polymorphie des *Germaniumdioxids*. Z. anorg. Chem. 252 (1943) 170—172. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

H. Stahl und S. Wagener, Vorgänge bei der Herstellung dünner Schichten durch Verdampfung von Metallen. (Strukturuntersuchungen mit Elektronenbeugung). Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 28 (1942) 82—83 (Vortragsreferat). — *Oxyde von Be, Mg, Ca, Sr, Al, Ni, Mo*.

W. D. Treadwell und A. Obrist, Über die Bestimmung und Bildung von oxydischen Deckschichten auf Aluminium. Helv. chim. Acta 26 (1943) 1816—1828, 4 Fig. — AlO_3H , Röntgenaufnahmen.

M. B. Williams and J. L. Hoard, Structures of complex fluorides. Potassium oxyhexafluorocolumbate, K_2CtOF_6 . J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 1139—1141. — Gitterkonstante, Strukturvorschlag.

G. Woltersdorf, Doppelverbindungen aus Natriumoxyd und zweiwertigen Oxyden der Manganidelemente. Z. anorg. Chem. 252 (1943) 126—135. — Na_2CoO_3 , Na_2NiO_3 , Na_2CuO_3 , Na_2ZnO_3 , Debye-Scherrer-Aufnahmen.

4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

D. J. Fisher, Discussion of »the formula of *jordanite*«. Amer. Mineralogist 25 (1940) 297—298. — Inhalt der Elementarzelle.

O. Hassel und H. Viervoll, Die Strukturformeln von Stickstoffsulfid S_4N_4 und verwandten Verbindungen. Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 3 (1943) 7—8 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 108]. — P_4S_3 , Elektronenbeugung am Gas.

F. Hegemann, Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im *Pyrit*. Z. angew. Mineral. 4 (1943)

121—239. — Betrachtungen zur Struktur.

R. J. Holmes, Beziehungen der höheren, in der Natur vorkommenden *Arsenide* des *Kobalts*, *Nickels* und *Eisens*. Science [New York] [N. S.] **96** (1942) 90—92 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 1458]. — Röntgenaufnahmen.

C. Kurylenko, Anomalie im *K*-Röntgenabsorptionsspektrum des *Chalkopyrits*. Bull. Soc. franç. Minéral. **65** (1942) 59—63 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 987]. — $Cu^I Fe^{III} S_2$, $Cu^{II} Fe^{II} S_2$.

A. Morette, Sur le système tellure — tungstène. Tellurure de tungstène $Te^2 W$. C. R. Acad. Sci. Paris **216** (1943) 566—568. — Röntgenaufnahmen.

A. Neuhaus, Über orientierte Abscheidung organischer Substanzen auf sulfidischen Trägergittern. Naturwiss. **31** (1943) 387—388, 5 Fig.

W. Rüdorff und K. Stegemann, Kristallstruktur und magnetisches Verhalten der Alkalithiochromite. Z. anorg. allg. Chem. **251** (1943) 376—395, 8 Fig. — $Z = 3$, D_{3d}^5 , $NaHF_2$ -Typ. *Cr* in $3a$ (000), *Na*, *K* in $3b$ ($00\frac{1}{2}$), *S* in $6c$ (00z). $NaCrS_2$: $a = 3,534$, $c = 19,49$, $z = 94,5^\circ$; $KCrS_2$: $a = 3,618$, $c = 21,16$, $z = 99,3^\circ$. Bemerkung zur Struktur von Cr_2S_3 .

F. Wecker, Röntgenographische Strukturuntersuchung an *Zinksulfid*—*Kupfer-Phosphoren* nach der Pulvermethode. Ann. Physik [5] **42** (1943) 561—572, 7 Fig. — Intensitätsmessungen.

5. Halogenide.

W. F. Berg, Latent image formation. Trans. Faraday Soc. **39** (1943) 115—134, 4 Fig. — Gitterbetrachtung.

H. Bode, Über Phosphornitrilverbindungen. III. Phosphornitrilbromide. Z. anorg. Chem. **252** (1943) 113—118, 2 Fig. — $NPBr_2$: 1. trimer: $a = 14,38$, $b = 6,64$, $c = 13,35$, C_{2v}^9 , $Z = 4$; 2. tetramer: $a = 11,18$, $c = 6,29$, C_{4h}^4 , $Z = 8$.

W. Bragg, Das sekundäre Röntgenspektrum von *Sylvin*: Theorie und Experiment. Proc. phys. Soc. [London] **54** (1942) 354—361 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 1170].

W. Feitknecht, Zum Mechanismus der Fällung und Alterung schwerlöslicher Niederschläge. Fällung und Alterung basischer Zinkverbindungen (bearbeitet von H. Weidmann). Helv. chim. Acta **26** (1943) 1911—1930, 4 Fig. — *Zn-Oxyhalogenide*, Röntgenaufnahmen.

W. Feitknecht, Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle XII. Die Hydroxyfluoride des Cadmiums (bearbeitet von H. Bucher). Helv. chim. Acta **26** (1943) 2177—2195, 5 Fig. — Röntgenaufnahmen; *Cadmiumhydroxyfluorid* III: $a = 3,38$, $c = 4,95$; Strukturvorschlag.

W. Feitknecht, Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle XIII. Die Hydroxyfluoride des Zinks (bearbeitet von H. Bucher). Helv. chim. Acta **26** (1943) 2196—2204, 4 Fig. — Röntgenaufnahmen; *Zinkhydroxyfluorid* II: $a = 6,21$, $c = 7,2$, hexagonal; *Zinkhydroxyfluorid* III: $a = 3,10$, $c = 5,00$, C6-Typ.

W. Feitknecht und H. Weidmann, Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle. X. Das hochbasische *Zinkhydroxychlorid* III. Helv. chim. Acta **26** (1943) 1560—1563, 1 Fig. — $a = 6,30$, $c = 7,77$, hexagonal.

W. Feitknecht und H. Weidmann, Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle. XI. Die *Zinkhydroxybromide* III und IV. Helv. chim. Acta **26** (1943) 1564—1569, 1 Fig. — III: $a = 6,32$, $c = 22,4$, hexagonal; IV: $a = 3,145$, $c = 24,8$.

O. Hassel und H. Viervoll, Die Strukturformeln von Stickstoffsulfid S_4N_4 und verwandten Verbindungen. Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi **3** (1943) 7—8 [zit. nach CZ. **114** (1943) II

108]. — $S_4N_4Cl_4$, $S_4N_4Br_4$, $S_3N_3Cl_3$, Elektronenbeugung an Gasen.

B. Heß, Gitteraufweitung und latentes Bild. Röntgenographische Untersuchung zur Entwickelbarkeit photographischer Schichten. Physik. Z. 44 (1943) 245—248, 5 Fig. — $AgBr$, d_{310} .

C. E. K. Mees, Recent advances in our knowledge of the photographic process. Nature [London] 150 (1942) 720—723, 5 Fig. — Überblick.

U. Nurmi, Die Bestimmung der Elastizitätskonstanten einiger Alkalihalogenidkristalle mittels Ultraschallwellen. Soc. Sci. fennica, Comm. physico-math. 11 (1941) Nr. 5, 1—39, 7 Fig. — Beziehung zum Gitter.

G.-M. Schwab, Orientierte Bildung von β -Silberjodid auf Silberbromid. Naturwiss. 31 (1943) 322. — Röntgenaufnahmen.

J. Siebel, Beitrag zum Farbproblem des Fluorits. Diss. Bonn 1941, 77 S., 3 Fig. — Röntgenaufnahmen, Gitterkonstante eines roten, Cr-haltigen Flußspats.

W. B. Vincent and J. L. Hoard, Structures of complex fluorides. Rubidium hexafluogermanate. J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 1233—1234. — Rb_2GeF_6 , vollständige Bestimmung.

M. B. Williams and J. L. Hoard, Structures of complex fluorides. Potassium oxyhexafluocolumbate, K_2CboF_6 . J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 1139—1141. — Gitterkonstante, Strukturvorschlag.

6. Borate.

7. Karbonate.

K. Huber, Studien zur Chemie und zur Struktur anodisch erzeugter Niederschläge und Deckschichten. II. Über das anodische Verhalten von Zink in gemischten Lösungen von Natriumhydroxyd und Natriumsalzen als Badflüssigkeit. Helv. chim. Acta 26 (1943) 1253—1281, 16 Fig. — Zinkkarbonat, Röntgenaufnahmen.

8. Nitrate.

9. Phosphate.

10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

11. Chromate.

St. v. Náray-Szabó, Die Strukturen von Verbindungen ABO_3 . »Schwesterstrukturen«. Naturwiss. 31 (1943) 466. — $LaCrO_3$: $a = 3,88$, $E2_1$ -Typ.

12. Molybdate. Wolframate.

L. G. Sillén und K. Lundborg, La_2MoO_6 , ein Lanthanoxymolybdat mit Schichtenstruktur. Z. anorg. Chem. 252 (1943) 2—8, 3 Fig. — $a = 4,089$, $c = 15,99$, D_{4h}^{17} , $Z = 2$, Strukturvorschlag: La in 4 (e), $z \approx 0,15$, MoO_4 in 2 (b), 4 O in 4 (d).

13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

W. Fischer und E. Burger, Über das Verhalten des Systems $Al_2O_3/SO_2/H_2O$ bei tiefen Temperaturen und über ein neues kristallisiertes Aluminiumsulfid. Z. anorg. allg. Chem. 251 (1943) 355—368, 3 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

K. Huber, Studien zur Chemie und zur Struktur anodisch erzeugter Niederschläge und Deckschichten. II. Über das anodische Verhalten von Zink in gemischten Lösungen von Natriumhydroxyd und Natriumsalzen als Badflüssigkeit. Helv. chim. Acta 26 (1943) 1253—1281, 16 Fig. — Zinksulfate, Röntgenaufnahmen.

J. Willems, Über die orientierte Aufwachsung von Urotropin auf Gips. Ein Beitrag zur Kenntnis der für die orientierte Aufwachsung von Kristallen organischer Stoffe maßgebenden Kräfte. Z. Kristallogr. 105 (1943) 149—154, 3 Fig.

J. Willems, Über die orientierte Aufwachsung von Hydrochinon auf Schwerspat und Cölestin. Z. Kristallogr. 105 (1943) 155—156.

14. Selenate. Tellurate.

15. Manganate. Rhenate.

St. v. Náray-Szabó, Die Strukturen von Verbindungen ABO_3 . »Schwesterstrukturen«. Naturwiss. **31** (1943) 466. — $LaMnO_3$: $a = 3,88$, $E2_1$ -Typ.

16. Chlorate.

G. E. R. Schulze, Das Kristallgitter von Nitropentaminkobalti-Perchlorat. Naturwiss. **31** (1943) 511. — $[Co(NH_3)_5NO_2](ClO_4)_2$, nadelförmig: $a = 8,02$, $b = 19,90$, $c = 8,08$, $Z = 4$; nichtnadelförmig: $a = 20,05$, $b = 31,20$, $c = 8,22$, $Z = 16$.

17. Bromate. Jodate.

18. Osmiamate. Platinat.

19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

V. Billiet, Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen *Chrysokoll*, *Katangit*, *Plancheit*, *Bisbeeit*, *Shattuckit* und *Dioplas*. Verh. Kon. Vlaamsche Acad. Wetensch. Letteren schoone Kunsten België, Kl. Wetensch. **4** (1942) Nr. 1, 1—58 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 13]. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

J. Biscoe, Röntgenstrahlenstudien an *Natron-Kalk-Silicatglas*. J. Amer. ceram. Soc. **24** (1941) 262—264 [zit. nach CZ. **114** (1943) I 2669].

A. Dietzel, Über den Feinbau der *Silicat-Gläser*. Chem. **56** (1943) 179 (Vortragsreferat).

R. Fricke und F. Blaschke, Über die Änderungen des Wärmeinhalt und das Auftreten von Gitterstörungen bei der Bildung von *Cadmium-Eisen-spinell* aus aktiven Oxyden. Z. anorg. allg. Chem. **251** (1943) 396—404; Berichtigung: Z. anorg. Chem. **252** (1943) 118. — $CdFe_2O_4$, $a = 8,66$, Teilchengröße.

W. W. Gontscharow und A. T. Kleinberg, Über die festen Lösungen *Mg-Al-Spinell-Chromit*. Mém. Soc. russe Minéral. [2] **68** (1939) 199—202, 2 Fig., russ. — Gitterkonstanten.

I. Gramling-Mende und G. Leopold, »*Jusit*«, ein vermutlich neues Mineral! N. Jahrb. Mineral., Monatsh. [A] **1943**, 178—184, 2 Fig. — Wasserhaltiges *Ca-Al-Silikat*. Debye-Scherrer-Aufnahmen, $c = 3,68$ oder $7,36$.

J. A. Hedvall und R. Jagitsch, Über das Problem der Zerstörung antiker Gläser. I. Mitteilung: Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten in den Systemen *Glas/Gas*. Chalmers tekn. Högsk. Handl. **1943**, Nr. 19, 1—34, 12 Fig. — Struktur-betrachtung.

J. Longuet et H. Forestier, Étude des vitesses de réaction entre solides, au-dessous de la température de recristallisation. C. R. Acad. Sci. Paris **216** (1943) 562—564, 2 Fig. — *Spinelle*, Beziehung zur Struktur.

F. Machatschki, Zur Mitteilung von H. Strunz: Kristallographie und chemische Formel von *Långbanit*. (Ds. Zbl. **1942** A 133.) N. Jahrb. Mineral., Monatsh. [A] **1943**, 46—47. — Raumgruppe (D_{6h}^1 oder D_{3h}^1).

F. Machatschki, Die Formel des *Crossite* von Vodno. N. Jahrb. Mineral., Monatsh. [A] **1943**, 129—131. — Betrachtungen zur Ionenverteilung im Gitter.

F. Machatschki, *Steenstrupin* ist kein Silikat vom Formeltypus Apatit. Naturwiss. **31** (1943) 438—439. — $a = 10,55$, $c = 15,16$, $Z = 6$.

H. F. McMurdie, Struktur von Tricalciumaluminat. J. Res. nat. Bur. Standards **27** (1941) 499—505 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 988]. — $Ca_3Al_2O_6$, Gitterkonstanten.

N. I. Nakovnik, *Dickite* from secondary quartzites of the kazakh steppe. Mém. Soc. russe Minéral. [2] **69** (1940) 472—476, 5 Fig., russ. m. engl. Zusammenf. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

St. v. Náray-Szabó, Die Strukturen von Verbindungen ABO_3 . »Schwester-

strukturen. *Naturwiss.* **31** (1943) 466.
— $LaAlO_3$: $a = 7,58$, $CaTiO_3$ -Typ. $LaFeO_3$: $a = 3,89$, $E2_1$ -Typ. $PbTiO_3$: $a = 3,89$, $c = 4,13$, $Z = 1$, D_{4h}^1 , Ti in 1 (a), Pb in 1 (d), O in 1 (b) und 2 (f).

F. Savioli und G. Scaini, Beitrag zur Kenntnis der Hydrosilicate des Aluminiums von Sardinien. *Atti Soc. ital. Sci. natur. Museo Civico Storia natur. Milano* **82** (1943) 5—9 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 1083]. — *Halloysit*, Röntgenaufnahmen.

I. D. Sedletzki, Langsame mineralogische Umwandlungen von Alumosilikaten. *Mém. Soc. russe Minéral.* [2] **68** (1939) 203—206, russ. — Röntgenaufnahmen.

J. Willems, Über die orientierte Verwachsung von *Hydrochinon* mit Glimmer. *Z. Kristallogr.* **105** (1943) 144—148, 2 Fig.

O. Zedlitz, Der Strukturtyp des *Perowskit* ($CaTiO_3$). (Zur Original-Mitteilung von Nárá y-Szabó). *Naturwiss.* **31** (1943) 369.

20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden. Uranate.

21. Komplexverbindungen.

G. E. R. Schulze, Das Kristallgitter von Nitropentaminkobalt-Perchlorat. *Naturwiss.* **31** (1943) 511. — $[Co(NH_3)_5 NO] (ClO_4)_2$, nadelförmig: $a = 8,02$, $b = 19,90$, $c = 8,08$, $Z = 4$; nichtnadelförmig: $a = 20,05$, $b = 31,20$, $c = 8,22$, $Z = 16$.

M. Straumanis und W. Stahl, Die gegenseitige Löslichkeit im ternären System *Cadmium-, Kobalt-, Zinkquecksilberhodanid*. I. Das binäre System $Cd[Hg(CNS)_4] - Co[Hg(CNS)_4]$. *Z. physik. Chem.* **193** (1943) 97—111, 9 Fig. — $Co[Hg(CNS)_4]$: $a = 11,0868$, $c = 4,3652$, $Zn[Hg(CNS)_4]$: $a = 11,0616$, $c = 4,4287$, $Cd[Hg(CNS)_4]$: $a = 11,4403$, $c = 4,2043$; S_2^2 , $Z = 2$; Gitterkonstanten der (Cd, Co)-Mischkristalle.

W. B. Vincent und J. L. Hoard, Structures of complex fluorides. Rubidium hexafluogermanate. *J. Amer. chem. Soc.* **64** (1942) 1233—1234. — Rb_2GeF_6 , vollständige Bestimmung.

H. B. Weiser, W. O. Milligan und J. B. Bates, Röntgenographische Untersuchungen an Schwermetalleisocyaniden. *J. phys. Chem.* **46** (1942) 99—111 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 989]. — $Ti_3[Fe(CN)_6]_4$; $R[Fe(CN)_6]_2$, $R = Ti, In, La$; $R_2[Fe(CN)_6]_2$, $R = Fe, Zn, Cd, Cu$; $R_4[Fe(CN)_6]_3$, $R = Al, Sc, In, La, Nd$; $Cu_4[Fe(CN)_6]$; Röntgenaufnahmen.

M. B. Williams und J. L. Hoard, Structures of complex fluorides. Potassium oxyhexafluocolumbate, K_3CboF_6 . *J. Amer. chem. Soc.* **64** (1942) 1139—1141. — Gitterkonstante, Strukturvorschlag.

22. Organische Verbindungen.

H. J. Backer et W. G. Perdok, Transformations »ordre-désordre« dans les réseaux cristallins de molécules organiques. I. Propriétés physiques des molécules du type $C\alpha_4$, spécialement de $C(SCH_3)_4$. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **62** (1943) 533—549, 6 Fig.

L. Bateman, G. A. Jeffrey, Structure of *geranylamine hydrochlorid*. *Nature* [London] **152** (1943) 446, 1 Fig. — $CH_3 \cdot C \cdot (CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot (CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$, Fourieranalyse.

S. H. Bauer und J. Y. Beach, The structures of *methylenecyclobutane* and *hexamethylethane*. *J. Amer. chem. Soc.* **64** (1942) 1142—1147, 2 Fig. — Elektronenbeugung an Gasen.

T. Beacall, The melting-points and unit cell dimensions of the symmetrical halogen-benzenes. *Trans. Faraday Soc.* **39** (1943) 214—216. — *Hexabromobenzol*: $a = 8,57$, $b = 4,10$, $c = 17,6$, $\beta = 116^\circ 28\frac{1}{2}'$, $Z = 2$; Bestimmung von Gitterkonstanten aus kristallographischen Daten für andere *Benzolderivate*.

C. A. Beevers, Change of symmetry of basic beryllium acetate. *Nature* [London] **152** (1943) 447. — $Be_2O(CH_3COO)_6$, Röntgenaufnahmen.

J. Boyes-Watson and M. F. Perutz, X-ray analysis of haemoglobin. *Nature* [London] **151** (1943) 714—716, 4 Fig. — Fourieranalyse; Molekülgröße: $36 \text{ \AA} \times 64 \text{ \AA} \times 48 \text{ \AA}$.

G. Briegleb, Zur Theorie der Wasserstoff-Bindung. *Chem.* **56** (1943) 207 (Vortragsreferat).

H. Brusset, J. Devaux et A. Guinier, Étude de quelques charbons par la diffraction des rayons X sous très petits angles. *C. R. Acad. Sci. Paris* **216** (1943) 152—154. — *Lignin, Steinkohle*; Röntgenaufnahmen.

L. Castelliz und F. Halla, Das Raumgitter von Codein und β -Methyl-Morphimetin. *Z. Kristallogr.* **105** (1943) 156—157. — *Codein*: $a = 27,70$, $b = 29,80$, $c = 7,59$; β -*Methyl-Morphimetin*: $a = 16,88$, $b = 29,60$, $c = 12,90$; V^3 .

R. Cherton, Eine Beziehung zur Bestimmung der Energie der C—C-Bindung in Kohlenwasserstoffen. *Bull. Soc. chim. Belgique* **52** (1943) 26—36 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 808].

A. Cirulis und M. Straumanis, Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids. II. Nichtelektrolyte. *Z. anorg. allg. Chem.* **251** (1943) 341—354. — $CuN_3 \cdot CH_3 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot NH_2$, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

C. A. Coulson, Quantentheorie der chemischen Bindung. *Proc. Roy. Soc. Edinburgh* **61** [A] (1941/42) 115—139 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 708].

C. A. Coulson and W. E. Duncan, Momentum distribution in molecular systems. Part VI. Shape of the Compton line for methane CH_4 . *Proc. Cambr. phil. Soc.* **38** (1942) 100—108, 4 Fig.

R. Fonteyne, Raman-spectrum en structuur van trifluoraceton, zijn »hy-

draat» en methylalcoholaat. *Meded. Vlaamsche Acad. Wetensch., Letteren schoone Kunsten, Kl. Wetensch.* **5** (1943) Nr. 7, 5—12, 1 Fig.

J. Goubeau, Raman-Effekt und Konstitution organischer Moleküle. *Z. Elektrochem.* **49** (1943) 438—446, 1 Fig.; Konstitution und Raman-Effekt organischer Verbindungen. *Chem.* **56** (1943) 205—206 (Vortragsreferat).

A. Hargreaves and W. H. Taylor, Some applications of x-ray methods in the examination of organic crystals. *J. sci. Instrum.* **18** (1941) 138—143 [zit. nach *Rev. sci. Instrum.* **12** (1941) 460].

O. Hassel, Das Cyclohexanproblem. *Tidskr. Kjem. Bergves. Metallurgi* **8** (1943) 32—34 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 1086]. — Elektronenbeugung am Gas.

O. Hassel und H. Viervoll, Die Konfiguration des Monochlorcyclohexanmoleküls. *Tidskr. Kjem. Bergves. Metallurgi* **8** (1943) 35—36 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 1086]. — Elektronenbeugung am Gas.

W. Hoppe, Konstitutionsbestimmung kolloider Farbstoffaggregate durch Kombination chemischer, röntgenographischer und optischer Methoden. *Chem.* **56** (1943) 275 (Vortragsreferat).

A. Kofler und M. Brandstätter, Das Zustandsdiagramm von Pikrylchlorid: Trinitrotoluol. *Z. physik. Chem.* **192** (1943) 60—70, 5 Fig. — Bemerkungen zur Kristallstruktur.

H. Kolsky and A. C. Shearman, Photo-elastic investigations of structural changes in plastic materials. *Proc. phys. Soc. [London]* **55** (1943) 383—395, 10 Fig. — Organische Substanzen.

R. Lepsius, Methoden der makromolekularen Strukturforschung. *Kunststoffe, Kunststoff-Technik und -Anwend.* **33** (1943) 133—138 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 1085—1086].

A. Neuhaus, Partiiell-isomorphe Systeme. *Z. Kristallogr.* **105** (1943) 161—219, 18 Fig. — *Mekonsäure-Trihydrat*

$C_7H_{10}O_{10}$: $a = 19,5$, $b = 16,0$, $c = 6,48$;
Alizarin $C_{14}H_8O_4$: $a = 21,0$, $b = 77,4$,
 $c = 3,75$. D_{2h}^{21} ; *Purpurin* $C_{14}H_8O_5$: $a =$
 $20,3$, $b = 8,0$, $c = 6,73$; *p-Amino-*
m-o'-Methyl-Azobenzol $C_{14}N_3H_{10}$: $a =$
 $13,0$, $b = 10,6$, $c = 18,5$.

A. Neuhaus, Orientierte Abscheidung von Alizarin und anderen Anthracenabkömmlingen auf anorganischen Trägergittern. Z. physik. Chem. 192 (1943) 309—331, 15 Fig. — *Alizarin*, Gitterkonstanten, $Z = 4$, D_{2h}^{21} .

A. Neuhaus, Über orientierte Aufwachsungen von organischen Substanzen (*Naphthalin*abkömmlingen) auf anorganischen Trägergittern. N. Jahrb. Mineral., Monatsh. [A] 1943, 150—160, 7 Fig.

A. Neuhaus, Über orientierte Abscheidung organischer Substanzen auf sulfidischen Gitterträgern. Naturwiss. 31 (1943) 387—388, 5 Fig.

J. N. van Niekerk, The crystal structure of 4:4'-dinitrodiphenyl [$C_{12}H_8(NO_2)_2$]. Proc. Roy. Soc. [London] [A] 181 (1943) 314—329, 7 Fig. — $a = 3,77$, $b = 9,56$, $c = 15,39$, $\beta \approx 90^\circ$, $Z = 2$, *Pc*, Fourier-Analyse.

W. Nowacki, Wasserstoffbindung und Krystallstruktur. Techn.-Ind. schweiz. Chemiker-Ztg. 26 (1943) 33—40 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 988]. — Zusammenfassender Vortrag.

Th. Pobeguïn, Description sommaire des hydrates d'oxalate de Ca. C. R. Acad. Sci. Paris 216 (1943) 500—501. — Debye-Scherrer-Aufnahmen von *Ca-Oxalaten* in Pflanzen.

G. D. Preston, J. Trotter, A change of symmetry with temperature. Nature [London] 151 (1943) 166—167, 2 Fig. — $Be_2O(COOCH_3)_6$, Laue-Aufnahmen.

G. Scheibe, St. Hartwig und R. Müller, Die Richtungsabhängigkeit der Lichtabsorption von Chromophoren und ihre Verwendung zur Untersuchung des räumlichen Aufbaues komplizierter Mo-

leküle. Z. Elektrochem. 49 (1943) 372—376, 383—387, 6 Fig. (Vortrag); Chem. 56 (1943) 204—205 (Vortragsreferat).

E. Schiebold, Röntgen- und elektronenoptische Methoden zur Konstitutionsbestimmung organischer Moleküle und ihre Anwendung auf die Struktur hochmolekularer Faserstoffe. 1. Teil: *Cellulose*. Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker, A: Chemie, B: Chem. Techn. 1943, Nr. 47, 75—77 [zit. nach CZ. 114 (1943) II 1266].

L. R. G. Treloar, The statistical length of paraffin molecules. Proc. phys. Soc. [London] 55 (1943) 345—361, 10 Fig.

J. Willems, Über die orientierte Verwachsung von *Hydrochinon* mit Glimmer. Z. Kristallogr. 105 (1943) 144—148, 2 Fig.

J. Willems, Über die orientierte Aufwachsung von *Urotropin* auf Gips. Ein Beitrag zur Kenntnis der für die orientierte Aufwachsung von Kristallen organischer Stoffe maßgebenden Kräfte. Z. Kristallogr. 105 (1943) 149—154, 3 Fig.

J. Willems, Über die orientierte Aufwachsung von *Hydrochinon* auf Schwerapat und Cölestin. Z. Kristallogr. 105 (1943) 155—156.

J. Willems, Zur Chemie der orientierten Verwachsung von Kristallen organischer Verbindungen. II. Über die Bedeutung der Wasserstoffbrücke für die Entstehung von orientierten Verwachsungen organischer Verbindungen. Naturwiss. 31 (1943) 232—233, 3 Fig.

J. Willems, Zur Chemie der orientierten Verwachsung von Kristallen organischer Verbindungen. IV. Naturwiss. 31 (1943) 301—302.

23. Biologisch wichtige Substanzen.

□ W. T. Astbury, Textile fibres under the X-rays. London: Imperial chemical industries 1943, 54 S. [zit. nach Nature (London) 152 (1943) 90].

K. Bailey, W. T. Astbury and K. M. Rudall, *Fibrinogen and fibrin as members of the keratin-myosin group*. Nature [London] **151** (1943) 716—717, 2 Fig. — Röntgenaufnahmen.

A. Frey-Wyssling, *Der Aufbau der biogenen Gele*. Techn.-Ind. schweiz. Chemiker-Ztg. **26** (1943) 73—74 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 10].

I. MacArthur, *Structure of α -keratin*. Nature [London] **152** (1943) 38—41, 2 Fig. — Röntgenaufnahmen.

H. Nowotny und H. Zahn, *Zum Aufbau der Faserproteine*. Z. physik. Chem. **192** (1943) 332—344, 4 Fig. — Röntgenaufnahmen, *d*-Werte.

Th. Pobeguïn, *Description sommaire des hydrates d'oxalate de Ca*. C. R. Acad. Sci. Paris **216** (1943) 500—501. — Debye-Scherrer-Aufnahmen von *Ca-Oxalaten* in Pflanzen.

R. D. Preston, *Die Feinstruktur von Bastfasern. II. Unbehandelte und gequollene Jute*. Proc. Roy. Soc. [London] [B] **180** (1941) 103—112 [zit. nach CZ. **114** (1943) II 1266].

L. R. G. Treloar, *The elasticity of a network of long-chain molecules*. Trans. Faraday Soc. **39** (1943) 36—41. — *Gummi*; theoretische Untersuchung.

24. Technisches. Materialprüfung.

W. Feitknecht und R. Petermann, *Zur Chemie und Morphologie der Deck-*

schichten bei Korrosionsversuchen mit Zink. Korrosion und Metallschutz **19** (1943) 181—188, 37 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

H. Hirst, *X-rays in research and industry*. Melbourne: Tait Publishing Co. **1942**, 96 S. [zit. nach Nature (London) **151** (1943) Suppl. zu Nr. 3830].

H. A. J. Stelljes, *Neuere Erkenntnisse über Anlassen von walzhartem Reinaluminium*. Aluminium **24** (1942) 298—302, 9 Fig. — Röntgenaufnahmen.

H. Unckel, *Der Einfluß der Faserichtung auf die mechanischen Eigenschaften bei Gesenkschmiedeteilen aus Aluminium-Legierungen*. Aluminium **25** (1943) 203—208, 13 Fig. — Röntgenaufnahmen.

25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

W. W. Gontscharow, *Über die Mullitisierung der wichtigsten Tonlagerstätten der SSSR*. Mém. Soc. russe Minéral. [2] **68** (1939) 5—17, russ. — Röntgenaufnahmen.

H. Jung, *Untersuchungen über ein Lößvorkommen bei Derenburg a. Harz*. Chem. Erde **15** (1943) 66—166, 26 Fig. — Debye-Scherer-Aufnahmen.

L. Tokody, *Die Mineralien von Felsöbánya in geochemischer Betrachtung*. Math.-naturwiss. Anz. Ung. Akad. Wiss. **61** (1942) 191—227, 1 Tafel, ung. m. dtsh. Zusammenf.

Abkürzung: CZ. = Chemisches Zentralblatt.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

Autorenregister zu Band 105.

- | | |
|---|---|
| <p>Bujor, D. J., 364—383.
 Castelliz, L., und Halla, F., 156—157.
 Dinghas, A., 304—314.
 Ence, E., s. Straumanis, M.
 Fischer, E., 268—272.
 Halla, F., s. Castelliz, L.
 Hellner, E., und Laves, F., 134—143.
 Kalb, G., und Klotsch, H., 315—323.
 Kleber, W., 335—336.
 Klotsch, H., s. Kalb, G.
 Kochendörfer, A., 10—22, 393—480.
 König, H., 279—286.
 Kordes, E., 337—363.
 Laue, M. v., 81, 124—133.
 Laves, F., s. Hellner, E.
 Mac Gillavry, C. H., und Vos, H. J.,
 257—267.
 Maucher, A., '82—'90.</p> | <p>Menzer, G., 488—489.
 Neuhaus, A., 161—219.
 O'Daniel, H., und Tscheischwili, L.,
 273—278.
 Schulze, G. E. R., 324—329.
 Singh, S., 384—392.
 Sinogowitz, U., 23—52.
 Stranski, I. N., 91—123, 287—290.
 Stranski, I. N., und Suhrmann, R.,
 481—487.
 Straumanis, M., und Ence, E., 1—9.
 Suhrmann, R., s. Stranski, I. N.
 Tertsch, H., 330—334.
 Tscheischwili, L., s. O'Daniel, H.
 Vos, H. J., s. Mac Gillavry, C. H.
 Willems, J., 53—68, 144—148, 149
 —154, 155—156.
 Winkler, H. G. F., 291—303.</p> |
|---|---|

Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 105 besprochen worden sind:

- | | |
|--|--------------------------|
| <p>Niggli, P., 158—159.
 Ramdohr, P., 159—160.</p> | <p>Zwikker, C., 220.</p> |
|--|--------------------------|

Sachregister zu Band 105.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

- | | |
|--|---|
| <p>A.
 Alizarin 161—219.
 Alizarin gelb 161—219.
 <i>p</i>-Amino, <i>m</i>-<i>o</i>'-Methyl-Azobenzol 161
 —219.
 Ammoniumchromat 364—383.
 Anthrachinon 161—219.
 Azobenzol 161—219.</p> <p>B.
 <i>BaMg₂</i> 134—143.
 Barthit 268—272.
 Bernsteinsäure 53—68.</p> | <p>C.
 <i>CaLi₂</i> 134—143.
 Codein 156—157.
 Cölestin 155—156.</p> <p>D.
 1,4-Diamino-Anthrachinon 161—219.
 <i>p</i>-Dimethylamino-Azobenzol 161—219.
 1,8-Dioxy-Anthrachinon 161—219.
 Dolomit 53—68.
 Dysprosiumsulfat 384—392.</p> |
|--|---|

E.

Eis 279—286.
 Eisenspat 53—68.
 Europiumäthylsulfat 384—392.
 Europiumbromat 384—392.
 Europium-*p*-dibrombenzolsulfonat 384—392.
 Europiumsulfat 384—392.

G.

Gadoliniumbromat 384—392.
 Gips 149—154.
 Glaukochroit 273—278.
 Glimmer 144—148.
d-Glukose 53—68.

H.

Harmotom 315—323.
 Helianthin 161—219.
 Hexamethylentetramin 149—154.
 α -Hydrochinon 53—68, 144—148, 155—156.

K.

Kaliumsulfat 161—219.
 Kalkspat 1—9, 53—68.

M.

Magnesit 53—68.
 Malonsäure 1—9.
 Manganspat 53—68.
 Mekonsäure 161—219.
 1-Methylamino-Anthrachinon 161—219.
 Methylenblau 161—219.
 β -Methyl-Morphimetin 156—157.
 Methylrot 161—219.

Montmorillonit 291—303.
 Muskowit 144—148.

N.

Naphthazarin 53—68.
 Natriumnitrat 53—68.

O.

p-OH-Azobenzol 161—219.
 Orthoklas 82—90.
p-Oxydiphenyl 53—68.
 3-Oxypyren 53—68.

P.

Phillipsit 315—323.
 Phthalsäure 161—219.
 Plagioklas 82—90, 330—334.
 Purpurin 161—219.

S.

Salicylsäure 53—68, 161—219.
 Sanidin 82—90.
 Schwerspat 155—156.
*SrMg*₂ 134—143.

T.

Tephroit 273—278.
 1, 2, 4-Triamino-Anthrachinon 161—219.

U.

Urotropin 149—154.

W.

Willemite 273—278.

Z.

Zinkspat 53—68.

